

535,602

Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046406 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 38/00, 38/20, 38/26, B01D 53/94, B01J 35/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014832
- (22) 国際出願日: 2003年11月20日 (20.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-336048
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願 2002-336049
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願 2002-336050
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願 2002-336051
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願 2002-336052
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願 2002-336053
2002年11月20日 (20.11.2002) JP
特願 2002-340969
2002年11月25日 (25.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稻熊 徹 (IN-AGUMA, Tooru) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP). 紺谷 省吾 (KONYA, Shogo) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP). 坂本 広明 (SAKAMOTO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP). 田村 元紀 (TAMURA, Motonori) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGH-AL STAINLESS STEEL PLATE AND DOUBLE-LAYERED PLATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, A HONEYCOMB STRUCTURE THEREFROM AND PROCESS FOR PRODUCING THE HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: 高Al含有ステンレス鋼板及び複層板、およびそれらの製造方法並びに、それらを用いてなるハニカム体及びその製造方法

(57) Abstract: An Fe-Cr-Al stainless steel plate of high Al content exceeding 6.5% and double-layered plate thereof; a honeycomb structure produced from the stainless steel plate or double-layered plate; and a process for producing the stainless steel plate and double-layered plate. In particular, an Fe-Cr-Al stainless steel plate of high Al content characterized by comprising, in terms of mass%, 10 to 30% of Cr and more than 6.5 to 15% of Al, and high-Al double-layered plate thereof. Preferably, further, one or both of 0.02 to 0.1% of Ti and 0.02 to 0.3% of Nb are contained and simultaneously 0.01 to 0.1% of La, 0.01 to 0.1% of Ce and 0.01 to 0.05% of P are contained therein. Also preferably, further, 0.01 to 1.0 mass% of Cu is contained. Still also preferably, further, 0.001 to 0.1 mass% of Mg is contained. Furthermore, there is provided a honeycomb structure produced from this Fe-Cr-Al stainless steel plate.

(57) 要約: 本発明は6.5%を超える高Alを含有したFe-Cr-Al系ステンレス鋼板及び複層板、および該ステンレス鋼板や複層板を用いたハニカム体およびそれらの鋼板または複層板の製造方法を提供するものであり、質量%で、Cr: 10%以上30%以下、Al: 6.5%超15%以下であることを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板及び高Al含有複層板である。好ましくは、さらにTi: 0.02%以上0.1%以下とNb: 0.02%以上0.3%以下の一方又は両方を含み、La: 0.01%以上0.1%以下、Ce: 0.01%以上0.1%以下、P: 0.01%以上0.05%を含む。また、好ましくは、さらに質量%でCu: 0.01%以上1.0%以下を含有する。また好ましくは、さらに質量%でMg: 0.001%以上0.1%以下を含有する。また、これらのFe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて製造したハニカム体である。

WO 2004/046406 A1

明 細 書

高Al含有ステンレス鋼板及び複層板、およびそれらの製造方法並びに、それらを用いてなるハニカム体及びその製造方法

技術分野

本発明は、ステンレス鋼板、特に、高Al含有のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板および高Al含有複層板、およびそれらの製造方法に関する。また、本発明は、耐熱性、耐酸化性に優れた排ガス触媒担持ハニカム構造に用いられる高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板に関する。さらに、これらの鋼板又は複層板を用いたハニカム体およびその製造方法に関する。

背景技術

自動車などの内燃機関の排ガス浄化用触媒担体として、耐熱合金製の外筒に同じく耐熱合金製のハニカム構造体を嵌入したメタル担体が、近年多用されるようになってきた。ハニカム構造体は厚さ50 μ m程度の平箔と、該平箔をコルゲート加工した波箔とを、交互に積層して形成され、平箔と波箔を交互に積層したものや、帯状の平箔と波箔を重ねて渦巻状に巻き回したもの等が使用されている。

従来のセラミックス製担体では、エンジン始動初期には触媒の温度が低く活性化されていないため、排ガスの有害成分（HC、NO_x、CO等）の大半がエンジン始動初期に放出されていた。これに対し、メタル担体は、従来のセラミックス製担体と比較して熱容量が小さいので、排ガスそれ自体が持つ熱エネルギーによって、触媒が作用する温度に早く加熱され、エンジン始動初期の排ガス浄化能力が優れている等、多くの利点を有する。近年、自動車排ガス規制が、米

国、欧州、日本において、さらに厳しくなる傾向にあり、触媒をさらに早期に活性化する要求が高まっている。この背景から、メタル担体においてもさらに熱容量を低下する必要性があり、メタル担体を構成する箔の厚みを従来の $50\mu\text{m}$ よりもさらに薄くした箔素材が求められてきている。

箔素材の組成としては、例えば特公平6-84868号公報に記載のように、Fe-20質量%Cr-5質量%Al等、Fe-Cr-Al系の合金が多く採用されている。この組成の合金は、高温酸化雰囲気曝されたときに表面に緻密な Al_2O_3 皮膜が形成され、この Al_2O_3 皮膜が形成されると酸化進行の速度が遅くなり、耐酸化性の点で極めて有利である。

前述したように、触媒担体の熱容量低減のため、メタル担体においてより熱容量の低い $30\mu\text{m}$ 以下の薄箔でハニカムを構成することが求められている。一方、箔の厚さが薄くなると、Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板において耐酸化性を維持するためのAlの絶対保有量が少なくなるため、箔の耐酸化性は低下する。従って、特に $30\mu\text{m}$ 以下の箔素材を用いて耐酸化性の優れたメタル担体を形成するためには、Alの含有量は6.5%を超えて含有することが好ましい。

通常金属製ハニカム体は、箔同士の接点のうち、その全部あるいは一部がろう材によりろう付けされるが、Alを6.5%以上含有するステンレス鋼板においては、ろう付け処理の際に鋼板表面にアルミナ皮膜を形成し、ろう材の濡れ性が極端に悪化する。

また通常の製鋼-圧延というプロセスで箔素材を量産する場合、Fe-Cr-Al鋼板のAl含有量が6.5%を超えると、熱間加工性、熱延板靱性が悪化するため、パス数の増加などの理由により、製造コストが増加する欠点を有する。従って通常プロセスにおけるAlの単なる増量による耐酸化性の向上手段をとることができない。従って、

通常プロセスにおいても、コスト高にならないプロセスも求められていた。

また、メタル触媒担体では、高温の排ガス中で金属箔中のAlが酸化し、アルミナ (Al_2O_3) が形成されて、箔中のAlが消費される。その後Crが酸化されてクロム酸化物、鉄クロム酸化物が箔表面に形成されて耐酸化性が保たれるが、Alが枯渇すると金属箔の変形や酸化物の脱落が頻繁に発生し、箔が破断したりして担体としての機能を維持できなくなることがある。

金属箔中のAlの枯渇を防止し触媒担体の耐久時間を延ばすためには、箔中のAl含有量を増やすことが効果的である。特に、金属箔の厚さが薄くなるほど、箔中のAl濃度を増大してAlの絶対量を確保することが必要となる。ただし、ステンレス鋼中のAl量が6質量%を超えると特殊な加工工程が必要となり、さらに8.0質量%を超えると加工性が著しく悪化し、箔圧延が困難になる。特に、板厚が60 μm 以下となるステンレス鋼箔では、Al量が7.0質量%を超えた材料は、加工性の点から量産が困難であり、仮に箔圧延はできたとしても波板に加工するとクラックが多発し、ハニカム体を形成することが困難であった。

特公平4-51225号公報においては、Al量が6.0%以下のステンレス鋼板表面にAlめっきを施し、箔圧延し、この箔を用いてハニカム体を形成し、次いで非酸化性雰囲気中で加熱処理を行う排ガス浄化用触媒の製造法が開示されている。鋼板段階ではAl量が6.0%以下なので冷間圧延やハニカム加工が可能であり、その後に非酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、めっきしたAlを積極的に鋼板中に固溶させ、耐酸化性を得るために必要なAl量を確保している。

メタル担体の製造においては、ステンレス鋼箔製の平箔と波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層させてハニカム体形状とした後、

平箔と波箔との接触部をろう付けによって接合する。そのため、ハニカム体形成後あるいはハニカム体形成前のステンレス鋼箔表面にろう材を塗布し、ハニカム体を高温に加熱することによってろう材を熔融して箔接触部のろう接合を行う。

特公平4-51225号公報に記載されたような、ステンレス鋼箔の表面にAlを被覆した金属箔を用いてハニカム体を形成する場合、ハニカム体形成後において、箔表面のAlをステンレス鋼中に拡散するための高温熱処理、あるいは上記ろう接合のための高温熱処理において、箔表面のAlが蒸発ロスし、ステンレス鋼中のAl含有量を十分に増大させることができないことがある。また、ろう接合のための昇温時にステンレス鋼箔表面のAlとろう材とがろう接合前に反応し、高融点の金属間化合物を生成し、ろう接合部の接合性が劣化することがある。

上述のように、内燃機関の排気ガスを浄化する目的で、排気ガス経路に触媒を担持した触媒コンバータが配置される。また、メタノール等の炭化水素化合物を水蒸気改質して水素リッチなガスを生成するメタノール改質装置やCOをCO₂に改質して除去するCO除去装置、あるいはH₂をH₂Oに燃焼して除去するH₂燃焼装置においても、同様に触媒を担持した担体を用いられる。これら触媒担体は、ガスが通過する多数のセルを有し、各セルの壁面には触媒がコーティングされ、通過するガスと触媒とが広い接触面積で接触することが可能になっている。

これらの目的で用いられる触媒担体としては、セラミックス触媒担体とメタル触媒担体とがある。メタル触媒担体は、耐熱合金を用いた厚み数十 μ mの平箔と波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層することによって円筒形のメタルハニカム体とし、このメタルハニカム体を円筒形の金属製の外筒に装入してメタル担体とする。この

メタル担体のガス通路となるハニカム体のセルの金属箔の表面に触媒をしみ込ませた触媒担持層を形成し、触媒担体とする。平箔と波箔とを巻き回し積層したハニカム体の該平箔と波箔との接触部は、ロウ付け等の手段によって接合し、ハニカム体を強度のある構造物とする。

触媒担体のガス通路となるメタルハニカム体のセルの金属箔の表面に、ウォッシュコート層と呼ばれるポーラスな γ -アルミナ層をコーティングし、このウォッシュコート層に貴金属等から成る触媒をしみ込ませる方法、または触媒を含んだウォッシュコート層をメタルハニカム体にコーティングする方法等がある。ハニカム体を構成する金属箔表面に触媒を担持させている。メタルハニカム体のセル表面にウォッシュコート層を形成する方法としては、ウォッシュコート液中にハニカム体を浸漬することによってハニカム体のセル表面に該ウォッシュコート液を付着させ、次いで乾燥することによってウォッシュコート層をセル表面に形成する方法が用いられている。

特公平 8-197号公報には、メタルハニカム体の金属箔表面とウォッシュコート層との密着性を改善するため、Al含有ステンレス鋼金属箔を用いてハニカム体を形成し、その後大気中で熱処理して鋼中のAlを利用してステンレス鋼表面に α -アルミナウイスキーを生成させ、この針状結晶の上で γ -アルミナをコーティングする方法が記載されている。 α -アルミナウイスキーの生成を促進するため、Al含有ステンレス鋼を予めCO₂雰囲気などで加熱処理する方法が、特開昭57-71898号公報に記載されている。

金属箔表面に α -アルミナウイスキーを生成しようとする、ハニカム体を大気中あるいは雰囲気中で熱処理する必要がある。これでは α -アルミナウイスキーのAl源は箔素材であるが、この α -ア

ルミナウイスキーにより箔素材中のAl濃度が減少する。従って、本来もち得る箔の耐酸化性を発揮することができない。

触媒担体を用いた排気ガスの浄化において、ハニカム体のセルを通過する排気ガスとセル表面の触媒との間の物質移動が活発になるほど触媒反応が進行し、排気ガスの浄化効率が向上する。

ところで、ハニカム体の箔表面にはウォッシュコート層 (γ - Al_2O_3) を形成し、その後に貴金属触媒を担持して触媒担体とする。

このウォッシュコートのメタル担体への担持性と高温安定性は、触媒浄化性能を維持向上させる上で重要であり、現状はいくつかの処理を組み合わせ対応している。

コーディエライト等のセラミック担体に比べ、メタル担体のステンレス鋼箔表面とウォッシュコート液との間では濡れ性が悪く、そのためウォッシュコートの担持性が十分ではないので、界面活性剤等を用いて予備処理を行う必要がある。

ウォッシュコートの高温安定性は、高温でも比表面積 ($0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ のミクロポアにより比表面積 $80 \sim 160 \text{m}^2/\text{g}$ 程度) を維持し反応効率を上げるために重要である。ウォッシュコートに用いられる γ - Al_2O_3 は、約 900°C から相転移を起こし α - Al_2O_3 に変化する。この際、ミクロポアによる細孔構造がくずれ、比表面積が大幅に減少する。そのため、相転移温度を上昇させてウォッシュコートの熱的安定性を図るため、ウォッシュコート中に CeO_2 等の希土類酸化物を分散させることが行われている。

さらに、ウォッシュコートは酸素を吸着して触媒作用を補う助触媒の働きも重要であり、これにも CeO_2 が効果的であるため、多量に加えられる場合が多い。

メタル担体において、ウォッシュコートとの濡れ性の良好な金属箔を用いることができれば、界面活性剤等を用いた予備処理を行わ

なくともウォッシュコートの担持性が良好となるので好ましい。また、メタル担体を構成する金属箔そのものがウォッシュコートの高温安定性や酸素貯蔵効果を改善する能力を有していれば、ウォッシュコート中に CeO_2 等の希土類酸化物を分散させる必要がなくなるので好ましい。現状では、ステンレス鋼箔中に含有して箔の加工性や耐食性向上に大きな効果を有するCrやNi等の重金属が、酸素貯蔵効果を有するものの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の α 転移を促進する場合があります、CrやNiを大量に添加することによっては改善が難しい。

また、排気ガス浄化用の触媒担体を用いるに際し、触媒担体が着火温度以上の温度になると触媒反応が進行する。エンジン開始時においては、触媒担体の温度が低温度であるため、通過する排気ガスの温度によって触媒担体が昇温し、着火温度以上の温度となつてはじめて触媒反応が開始される。エンジン始動から触媒反応開始までの時間がかかると、この間に排出される排気ガスは触媒による浄化が行われないうまに排出されることとなるので好ましくない。従つて、エンジン始動時の触媒担体温度の昇温速度を上げ、始動直後の浄化性能を向上させることが重要である。

エンジン始動時の触媒担体温度の昇温速度を上げ、始動直後の浄化性能を向上させる手法として以下のものが開示されている。

特開平6-997976号公報には、タンデム型メタル担体において、排気ガス上流側のハニカム体の板厚を下流側のハニカム体の板厚よりも薄くすることによって、上流側ハニカム体の径方向の熱伝導量が小さくなり、ヒートスポットを形成しやすくした発明が記載されている。また、ハニカム体の箔厚をより一層薄くすることが触媒担体昇温時間短縮に有効であることが記載されている。

特開平6-320014号公報には、ハニカムを構成する平板のエンジン側端部にスリットを形成したものが記載されている。

特開平 6 - 327973号公報には、担体の周囲に誘導電流を流すための加熱コイルを設け、誘導加熱によって触媒の温度上昇を図ったものが記載されている。

また、特開平 9 - 192503号公報においては、厚さ $30\mu\text{m}$ 以下の平箔と波箔を用いて、1 インチ平方あたり 100~400個のセルを構成し、そのハニカム体の最外周に断熱性能を有する弾性保持部材を被覆したものが記載されている。薄箔化を図ると共に断熱機構を追加することにより、ハニカム体外周からの熱ロスを防いで昇温特性の向上を図るものである。

上記の各従来技術においては、エンジン始動直後の浄化性能を向上させるにあたり、触媒担体の昇温速度を速くすることを狙ったものである。そのために、板厚を薄くしたり、平板にスリットを入れたり、さらには二次的な加熱機構あるいは断熱機構を追加したものである。

しかしながら、箔厚を薄くすれば、ハニカム体の強度が低下すると共に耐酸化性も低下する。特開平 8 - 168680号公報に記載の発明を適用するとしても薄箔化には限界がある。平板にスリットを入れるにしてもその部分の平板の強度低下は免れないし、スリット加工のコストが増えてしまう。二次的な加熱機構、断熱機構の追加も、全体容積が増えるとともにコスト増加になる。

ところで、ハニカム体を構成する金属箔の厚みを薄くすれば、ハニカム体の熱容量を小さくすることができ、エンジン始動時の昇温速度を向上することが可能になる。箔厚を薄くすると耐酸化性が低下することが知られており、ハニカム体を構成する金属箔中の Al 濃度を増大する方法が提案されている。しかしながら、薄箔化することにより、耐酸化性もさることながら、ハニカム体が、使用中の高温・高圧の排ガスによってちぎれ飛んだり、熱応力によってつぶれ

たり、破断したりするトラブルに対する対応を講じることも重要である。

特開平 5 - 27737号公報においては、Fe-Cr-Al合金に、安価な Y ミッシュを添加して耐酸化性を確保し、さらに Nb、Ta、Mo、W のうち少なくとも一種以上を添加して高温耐力を向上させるものであって、900~1000℃の排ガスによる冷熱耐久試験に耐えられるものを開示している。

また、特開平 6 - 389号公報においては、600℃と700℃での高温耐力が、それぞれ22kgf/mm²以上、11kgf/mm²以上のステンレス鋼箔材のハニカムから構成されたメタル担体であり、900~1000℃の排ガスによる冷熱試験に耐えうる耐久性を有するものが開示されている。

また、特開平 8 - 168679号公報には、ハニカム体を構成する平箔と波箔との全接合点を接合し、半径方向の弾性率が200kg/mm²以下にした耐久性に優れたハニカム体が開示されている。

さらに、特開平 8 - 168680号公報には、箔厚が17 μ m 以上40 μ m 以下、700℃における耐力が350/t (kgf/mm²) 以上であって、かつAl及びCr含有量と箔厚 t の関係を限定したものが記載されている。

前記の従来技術は、いずれもハニカム体の高温耐久性の向上を狙ったものであるが、いずれも高温での耐力を増加させたり、ハニカム体内における部分的な弾性率を減少させて目的を達成しようとするものである。耐力を向上させる方法では、素材の加工性が低下することは免れなく、圧延等の加工コストが増えてしまう。また、ハニカム体の弾性率を局部的に減少させる方法では箔温度が1000℃を超える場合には効果は十分ではない。

ところで、触媒担体の熱容量低減のため、最近では、従来用いら

れてきた50 μm では熱容量が高すぎ、30 μm 以下の薄箔でハニカムを構成することが求められている。一方、箔の厚さが薄いと、耐酸化性を維持するCrとAlの絶対保有量が少なくなるため、箔の耐酸化性は、同一化学組成の箔ではその厚さに比例する。したがって、一般に薄箔の耐酸化性は低下し、特に、30 μm 以下の薄箔では、従来の箔にも増して耐酸化性が最高になるように合金設計しなければならない。30 μm 以下の薄箔では、Al量としては6質量%以上であることが好ましい。

このような高Alの薄箔を通常の製鋼、熱延、冷延というプロセスで箔素材を量産する場合、Fe-Cr-Al系合金に添加できるAl量は、圧延性の問題等により制限され、通常プロセスにおけるAlの単なる増量による耐酸化性の向上手段をとることは、圧延コスト等の増大を招く。

特表平11-514929号公報には、ハニカム構造を構成する平箔と波箔の内、一方がFe-Cr-Al系合金であり、他方がFe-Cr系合金とAlを含有する層との層状構成であり、拡散処理する方法が開示されている。しかしながら、本方法においては、Alを含有する層が存在しないFe-Cr-Al系合金に対してはAl富化がなされず、全体として7質量%以上のAl濃度を得ることが難しい。

また、米国特許4,602,001号公報には、Al含有量が1質量%以下の鋼の箔から構成されるハニカム体のセル壁面にAl粉末を塗布し、熱処理する方法が開示されている。しかしながら、本方法は、出発原料がAl含有量1質量%の合金鋼であるため、Al粉末を塗布した際に、塗布ムラが生じた場合に、当該部分には異常酸化が発生しやすいという欠点を有する。

本発明は、上述のような問題点を解決することを課題とするものである。すなわち、本発明は、熱延板靱性が良好であり、ろう材の

濡れ性にも優れた6.5%を超えるAlを含有したFe-Cr-Al系ステンレス鋼板及び複層板を及びその製造方法を提供すること、

また、排ガス浄化触媒担体のメタルハニカム体の金属表面とウォッシュコート層との密着性を改善できるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板、また、ウォッシュコートの担持性、高温安定性、酸素貯蔵性に優れたFe-Cr-Al系ステンレス鋼板又は複層板を提供すること、

また、板（箔）厚をいたずらに薄くすることなく、スリット加工、加熱機構、断熱機構等を設けることなく、エンジン始動後の昇温特性に優れ、すなわち排ガス浄化性能に優れた触媒担体を製造するためのFe-Cr-Al系ステンレス鋼板を提供すること、

また、箔素材が1000℃を超えるような苛酷な条件下で利用できる優れた高温耐久性を有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板を提供すること、

さらに、上述のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板及び複層板を用いた排ガス浄化触媒担持用ハニカム体を提供すること、

および、極薄箔で構成されるハニカム体であっても、十分な耐酸化性と、構造耐久性に優れた低熱容量のメタルハニカム体の製造方法を提供することを課題とする。

なお、本発明におけるステンレス鋼板、複層板は、いずれも箔を含むものとする。

発明の開示

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであって、その要旨とするところは以下のとおりである。

(1) 質量%で、Cr: 10%~30%、Al: 6.5%超~15%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(2) 前記鋼板が質量%で、さらに、Si: 0.1%~1.0%、Mn: 0.

5%以下を含有することを特徴とする(1)に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(3) 前記鋼板が、質量%で、さらに、Ti: 0.02%~0.1%、および、Nb: 0.02%~0.3%の一方又は双方を含み、La: 0.01%~0.1%、Ce: 0.01%~0.1%、P: 0.01%~0.05%を含むことを特徴とする(1)又は(2)に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(4) 前記鋼板が、質量%で、さらに、Cu: 0.01%~1.0%を含有することを特徴とする(1)~(3)の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(5) 前記鋼板が、質量%で、さらに、Mg: 0.001%~0.1%を含有することを特徴とする(1)~(4)の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(6) 前記鋼板は、質量%で、Zn、Sn、Sb、Bi、Pbの合計が、0.05%以下に制限されていることを特徴とする(1)~(5)の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(7) 前記鋼板の板厚が、10 μ m~40 μ mであることを特徴とする(1)~(6)のいずれか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(8) 板厚が5 μ m以上2 mm以下のステンレス鋼板の表面に、Al又はAl合金が付着されてなり、平均組成が、(1)~(6)の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の組成であることを特徴とする高Al含有複層板。

(9) 前記Al又はAl合金が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、La、Ba、Mg、Ce、Hf又はTaの1種以上を含有することを特徴とする(7)に記載の高Al含有複層板。

(10) 板厚が10~40 μ mであることを特徴とする(8)又は(9)

）に記載の高Al含有複層板。

(11) 前記鋼板の表面に、高さが $1\ \mu\text{m}$ 以上の突起を $100\text{個}/\text{cm}^2$ 以上有し、且つ板厚が $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、排ガス浄化触媒担持ハニカム体に使用されることを特徴とする (1) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(12) 前記突起が金属からなり、かつ、突起中のAl濃度が鋼板中のAl濃度より高いことを特徴とする (11) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(13) 前記鋼板が質量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5% 以下を含有することを特徴とする (11) 又は (12) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(14) 質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3% の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05% を含むことを特徴とする (13) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(15) 前記鋼板が、その内部に孤立した空隙を有し、排ガス浄化触媒担持ハニカム体に使用されることを特徴とする (1) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(16) 前記鋼板の板厚を t としたとき、前記空隙が鋼板の板厚方向に対して、鋼板表面から $t/7$ 以内に位置することを特徴とする (15) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(17) 前記空隙の大きさが、 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする (15) 又は (16) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(18) 前記鋼板の厚さが、 $10\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする (15) ~ (17) の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(19) 前記鋼板が質量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5%以下を含有することを特徴とする (15) ~ (18) 項の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(20) 前記鋼板が質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3%の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05%を含むことを特徴とする (19) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(21) 前記鋼板の厚さ t が $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 、 20°C から 1000°C までの熱膨張係数 α が $15 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C} \sim 23 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ であり、 900°C で測定した0.2%耐力 σ (N/mm^2) と、鋼板厚み t (μm) と、熱膨張係数 α ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$) との関係が下記< 1 >式を満たし、排ガス浄化触媒担持ハニカム体に用いられることを特徴とする (1) 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.824215 \times 10^3) / t < 1 >$$

(22) 前記鋼板が重量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5%以下を含有することを特徴とする (21) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(23) 前記鋼板が質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3%の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05%を含むことを特徴とする (21) 又は (22) に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

(24) 板厚が $5 \mu\text{m}$ 以上 2mm 以下のステンレス鋼板の表面に、Al又はAl合金を付着させ、平均組成を、Cr : 10% ~ 30%、Al : 6.5%超 ~ 15%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物にすることを特徴とする高Al含有複層板の製造方法。

(25) 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5% 以下を含有することを特徴とする (24) に記載の高Al含有複層板の製造方法。

(26) 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3% の一方又は双方を含み、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05% を含むことを特徴とする (24) 又は (25) に記載の高Al含有複層板の製造方法。

(27) 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Cu : 0.01% ~ 1.0% を含有することを特徴とする (24) ~ (26) 項の何れか 1 項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

(28) 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Mg : 0.001% ~ 0.1% を含有することを特徴とする (24) ~ (27) の何れか 1 項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

(29) 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、Zn、Sn、Sb、Bi、Pbの合計が、0.05% 以下に制限されていることを特徴とする (24) ~ (28) の何れか 1 項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

(30) 前記付着させたAl又はAl合金が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf又はTaの 1 種以上を含有することを特徴とする (24) ~ (29) の何れか 1 項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

(31) (24) ~ (30) の何れか 1 項に記載の方法で得られた高Al含有複層板を、さらに箔圧延することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

(32) (24) ~ (30) の何れか 1 項に記載の方法で得られた高Al含有複層板を、拡散熱処理することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

(33) (24) ~ (30) の何れか 1 項に記載の方法で得られた高Al含有複層板を、拡散熱処理した後、箔圧延することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

(34) (24) ~ (30) の何れか 1 項に記載の方法で得られた前記複層板を、箔圧延した後、拡散熱処理することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

(35) 鋼板の板厚を40 μ m以下とすることを特徴とする (31) ~ (34) の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

(36) (1) ~ (7) の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板、または (8) ~ (10) 項の何れか 1 項に記載の高Al含有複層板を用いて製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体。

(37) (11) ~ (23) 項の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体。

(38) (24) ~ (30) の何れか 1 項に記載の方法により得られた高Al含有複層板又は、(31) ~ (35) の何れか 1 項に記載の方法により得られたFe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体。

(39) 質量%で、Cr : 10% ~ 30%、Al : 6.5% 以下を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板によりハニカム体を構成し、該ハニカム体を構成する鋼板の表面に、Al粉末を塗布し、次いでこの鋼板を拡散熱処理することを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

(40) 前記鋼板が重量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5% 以下を含有することを特徴とする (39) 項に記載の排ガス浄化

触媒担持ハニカム体の製造方法。

(41) 前記鋼板が質量%で、さらに、Ti : 0.02%~0.1%、および、Nb : 0.02%~0.3%の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01%~0.1%、Ce : 0.01%~0.1%、P : 0.01%~0.05%を含むことを特徴とする (39) 又は (40) に記載の排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

(42) 前記塗布されたAl粉末が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf又はTaの1種以上を含有することを特徴とする (39) ~ (41) の何れか1項に記載の排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、ハニカム体のセル壁面にAl粉末が堆積された状態を示す断面図である。

図2は、ハニカム体のセル壁面およびロウ付け部にAl粉末が堆積された状態を示す断面図である。

図3は、ハニカム体をバインダ液又はAl粉末スラリーに浸漬する工程の一例を示す斜視図である。

図4は、余剰バインダ又はAl粉末スラリーをエアブローで除去する工程の一例を示す模式図である。

図5は、余剰バインダ又はAl粉末スラリーを遠心力を印加して除去する工程の一例を示す模式図である。

図6は、ハニカム体にAl粉末を散布する工程の一例を示す模式図

。

図7は、熱処理工程においてAlが母材中に拡散していく状況を示す断面模式図。

図8 (a) は、ハニカム体のセル壁面に形成された突起を示す斜

視図である。

図 8 (b) は、ハニカム体のセル壁面に形成された突起を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板の成分限定理由について説明する。単位は質量%である。

Al含有量が6.5%を超えると、30 μ m以下の薄鋼板を用いたハニカム体であっても、触媒担体としての耐酸化性を確保することが可能になる。一方、Al含有量が15%を超えると鋼板自体が脆化するので、上限を15%とする。

Cr含有量が10%以上であると耐酸化性が得られるので下限を10%とする。また30%を超えると鋼板自体が脆化するので上限を30%とする。

本発明のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板は、上記合金成分を含有し、実質的に残部はFe及び不可避不純物からなる。不可避不純物としては、例えばC：0.01%以下、S：0.005%以下が挙げられる。

本発明のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板は、さらに好ましくは下記の成分を含有する。

Mnを0.5%以下とすると、鋼板の耐酸化性が確保されるのでMnは0.5%以下とするのが好ましい。

Siについては、Siを0.1%以上含有させることにより、耐酸化性を向上させることができるので、下限を0.1%とすることが好ましい。またSi含有量が1.0%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を1.0%とすることが好ましい。

Ti：0.02%以上とNb：0.02%以上の一方又は両方を含むと、熱延板靱性を改善する効果がある。一方、Ti：0.1%あるいはNb：0.3%

を超えると、耐酸化性に悪影響を及ぼすので、この値を上限とすることが好ましい。

La、Ceはともに耐酸化性向上に効果がある。それぞれ、0.01%以上含有することによって耐酸化性を確保することができる。またそれぞれ含有量が0.1%を超えると粒界に偏析して熱間加工性に悪影響を及ぼすので、上限を0.1%とすることが好ましい。

Pを0.01%以上含有すると、La、Ceとリン化合物を形成し、La、Ceの粒界偏析を抑制し、熱間加工性を向上する効果を有する。その含有量は、下限を0.01%とし、また、0.05%を超えて含有すると耐酸化性の劣化を招くので、上限を0.05%とすることが好ましい。

また、Al含有量が6.5%を超えるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板においては、ろう付け処理の際に酸化皮膜を形成し、ろう材の濡れ性が悪化する。これに対し、Cuを0.01%以上含有するとろう材の濡れ性を改善する効果を有するので、0.01%以上のCuを含有すると好ましい。一方、Cuの含有量が1.0%を超えると熱間加工性が悪化するので、上限は1.0%とする。Cuの含有量範囲は、0.03%以上0.5%以下とするとより好ましい。0.05%以上0.5%以下とするとさらに好ましい。

また、Mgを0.001%以上含有すると、Mgの蒸気圧が低いためろう付け処理した際にMg蒸気となり飛散するが、この際に酸化皮膜を食い破りろう付け性を改善する効果を有する。このため、Mgを0.001%以上含有すると好ましい。一方、Mgの過剰添加は鋼板の熱延板靱性を悪化させるため、上限を0.1%とする。

Zn、Sn、Sb、Bi、Pbの成分は、不純物としてFe-Cr-Al系ステンレス鋼板に含有される可能性がある。これらの元素は低融点であり、粒界に偏析してスラブの凝固、あるいは熱延の際の粒界割れを生じやすくする。特に鋼中のAl含有量が6.5%を超えると、これらの

元素による割れの感受性が高くなる。Zn、Sn、Sb、Bi、Pbの合計が0.05%以下であると割れ感受性を低減できるので、好ましい。

特公平6-8486号公報に記載の通り、メタル担体を構成するステンレス鋼板中のAl含有量が6.5%を超えると、排気ガス中の鋼板の繰り返し加熱に際して皮膜に微細な割れが生じる。本発明においては、ステンレス鋼板の板厚を40 μ m以下とすることにより、割れの発生を防止できることを見いだした。従って、Alを6.5%超含有する本発明のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いたメタル担体において、ステンレス鋼板の板厚を40 μ m以下とすることにより、メタル担体が繰り返し加熱を受けても割れが生じることがない。さらに、板厚を40 μ m以下にすることにより、ハニカム構造体としての熱容量が小さくなるため、触媒コンバータとして使用された際にライトオフ特性が向上し浄化性能が向上できる。

次に、本発明の高Al含有複層板について説明する。

本発明の高Al含有複層板は、ベース素材となるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板の表面に、Al又はAl合金を付着させてAl皮膜を形成し、ベース素材としてのFe-Cr-Al系ステンレス鋼板とAl皮膜とを併せた平均組成を、前述の高Al含有のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板の組成となるように調整したものである。従って、複層板として含有するCr、Alの量、任意成分として含有し得るSi、Mnの量、Ti、Nb、La、Ceの量、また、Pの量、ろう材の濡れ性を改善するために添加するCuの量、ろう付け性を改善するために添加するMgの量、さらには、割れ感受性を低減するために制限するZn、Sn、Sb、Bi、Pbの合計量などの限定理由に関しては、上述の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板において説明したものと同一であるので重複を避けるために省略する。

なお、複層板のベース素材となるFe-Cr-Al系ステンレス鋼のAl

含有量は、上述のように、付着されるAl皮膜によって平均組成として前述の6.5%～15%となるように調整されれば良いので、比較的低くてもよく、8%以下、或いは6.5%以下としても良い。

複層板の板厚は、特に限定するものではなく、その用途に応じて適宜選択すればよい。薄くなりすぎると、複層板としての剛性が著しく低下し、用途が限定されるので、5 μ m以上とすることが好ましい。一方、厚くなりすぎると、Alの付着量をふやす必要が生じ、Al皮膜の剥離などの問題が生じるため、2 mm以下とすることが好ましい。メタル担体のハニカム体などの鋼板として使用する場合は、前述のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板において説明したように、40 μ m以下、さらに好ましくは、10～40 μ mとすることが好ましい。

また、本発明の高Al含有複層板は、ベース素材のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板表面の片側又は両側にAl又はAl合金を付着させたものを含む。

また、表面に付着させるAl又はAl合金が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、HfおよびTaの1種以上を含むことが好ましい。

表面に付着させたAl又はAl合金の皮膜が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、HfおよびTaの1種以上を含むと、特に、ハニカム構造体としてこれに自動車排ガス浄化用触媒を担持する際のウォッシュコート層の担持性、高温安定性、酸素貯蔵効果の改善につながる。これらの元素は、Alを40質量%以上含有するAl基金属膜中に含有されると、ステンレス鋼の表面に比べ、ウォッシュコート液との濡れ性が良くなり、より均一なウォッシュコート層生成に有効である。また、これら元素がウォッシュコート中に拡散し、酸化物を形成しても、 Al_2O_3 の α 変態抑制や酸素貯蔵効果に有効である。ウォッシュコート層は鋼板の両面に形成されるので、両面にAl又はAl合金を有する複層鋼板に好適である。外層における上記各元素の含有量は

、0.01～15質量％とすると好ましい。0.01質量％未満では上記効果を発揮することができず、20質量％を超えると鋼板の脆化が進むからである。

また、表面に付着させるAl又はAl合金が、Feを1％以上含有することが好ましい。これによって、Alの蒸発を抑制することができるので、ハニカム体のろう付け熱処理、或いはAlの均一拡散熱処理などにおいて、Alのロスを抑え、耐酸化性を向上させることができる。

なお、後述するように、この複層板に熱処理、箔圧延等を施して、表面のAl又はAl合金を拡散させ、高Al含有のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板とした場合、表面のAl又はAl合金が含有する上記の元素が、Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板にも含まれることになり、同様の効果を得ることができる。

次に、Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）の表面に、高さが1 μ m以上の突起が100個/cm²以上存在する本発明の高Al含有ステンレス鋼板について説明する。

ハニカム体を構成する鋼板の表面に高さ1 μ m以上の突起が100個/cm²以上存在すると、このハニカム体にウォッシュコート層を形成するに際し、ウォッシュコート層の食いつきがよくなり、金属箔表面とウォッシュコート層との密着性を改善することができる。また、ハニカム体のセル表面を形成する鋼板の表面に突起が存在するため、セル表面に凹凸が生じ、セルを通過するガスの乱流化が進み、乱流効果によってセル表面と接触するガスの入れ替わりが促進され、触媒反応を促進することができる。ここでいう突起とは、鋼板表面にイボ状に飛び出しているものをいう。

鋼板表面に形成される突起高さは1 μ m以上であることが必要である。1 μ m未満では、ウォッシュコートの接着性を上げる効果が

得られない。突起高さは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるとより好ましい。また、突起の存在密度は $100\text{個}/\text{cm}^2$ 以上であることが必要である。これにより、突起を用いたウォッシュコート層の密着性を改善効果を確実に上げることができる。本発明の鋼板の厚さを $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下と限定する理由は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ハニカム体としたときに圧力損失が大きくなりすぎるからである。

ところで、ハニカム体はまた、ハニカム体を構成する鋼板の表面粗さをRaで $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることにより、このハニカム体にウォッシュコート層を形成するに際し、鋼板表面とウォッシュコート層との密着性を改善することができる。また、ハニカム体のセル表面を形成する鋼板の表面に凹凸が存在するため、セルを通過するガスの乱流化が進み、乱流効果によってセル表面と接触するガスの入れ替わりが促進され、触媒反応を促進することができる。表面粗度はJIS2000で規定されているRaのことである。

鋼板表面の表面粗さをRaで $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするのは、これによってウォッシュコート層の密着性を発揮させることが可能になるからである。表面粗さはRaで $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするとより好ましい。

本発明の鋼板は、表面に突起を有し、又は所定の表面粗度を有していることにより、この鋼板を用いてハニカム体を形成したときに、上記と同様の効果を得ることができる。

本発明の鋼板及びハニカム体を構成する鋼板としては、鋼板の成分が質量%で、Al： 6.5% 超 15% 以下、Cr： 10% 以上 30% 以下、残部がFe及び不可避免的不純物からなる鋼板を用いることができる。また、鋼板の成分が質量%で、Si： 0.1% 以上 1.0% 以下、Mn： 0.5% 以下、Al： 6.5% 超 15% 以下、Cr： 10% 以上 30% 以下、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼板を用いると耐酸化性が向上し好ましい。

すなわち、Mnを 0.5% 以下とするのは、これによって鋼板の耐酸

化性を確保するためである。

また、Siを0.1%以上含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Si含有量が1.0%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を1.0%とする。

また、Alを6.5%超含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Al含有量が15%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を15%とする。

Crを10%以上含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Cr含有量が30%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を30%とする。

本発明の鋼板及びハニカム体を構成する鋼板は、さらに、Ti : 0.02%以上0.1%以下とNb : 0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La : 0.01%以上0.1%以下、Ce : 0.01%以上0.1%以下、P : 0.01%以上0.05%以下を含むこととすると好ましい。

Ti : 0.02%以上、Nb : 0.02%以上の一方又は両方を含有することにより、鋼板の靱性を改善することができる。ただし、Tiが0.1%、Nbが0.3%を超えると鋼板の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、これらの値を上限とした。

La : 0.01%以上、Ce : 0.01%以上を含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上することができる。ただし、Laが0.1%、Ceが0.1%を超えると熱延割れの原因となるので、これらの値を上限とした。

Pを0.01%以上含有すると、La、Ce含有時の熱延割れ発生を防止する効果がある。ただし、P含有量が0.05%を超えると耐酸化性の劣化を招くので、この値を上限とした。

次に、Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）の内部に孤立した空隙を有する本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）について説明する。

本発明のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）は、Alを含有するステンレス鋼板（箔）であって、該鋼板の内部に孤立した空隙を有することを特徴とする。孤立した空隙を有するため、鋼板の断熱効果を高めることができる。このような空隙が鋼板内部に形成された結果としてその部位近傍の熱伝導率が低下する。本発明の鋼板を用いたハニカム体によって触媒担体を構成した場合、エンジン始動初期において、排ガスの熱が鋼板の板厚中心付近の温度を上げる前に触媒の温度を上げることができ、触媒自体の昇温速度が大きくなり、浄化性能に優れた触媒担体を得ることができる。

本発明の高Alを含有するステンレス鋼としては、Al：6.5%超15%以下、Cr：10%以上30%以下を含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼が好ましい。

鋼板の板厚を t とした場合、形成させる空隙の位置は鋼板表面から $t/7$ 以内とすれば、本発明の表面における熱伝導率の低減効果が得られる。 $t/7$ よりも板厚中心側に空隙を形成しても、触媒の昇温速度が向上するまでの鋼板表面の断熱効果は得られない。さらに好ましくは、鋼板表面から $t/10$ 以内に空隙を形成させれば、鋼板表面の熱伝導がさらに低下して、触媒の昇温特性がさらに向上する。

空隙の大きさは、 $0.1\mu\text{m}$ より小さなものでは熱伝導を効果的に低下させることが難しくなる。また $5\mu\text{m}$ より大きくなるとその部位近傍の強度が低下してしまうので好ましくない。従って、空隙の大きさを $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下とした。より好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下であれば、より本発明の効果が発現しやすくなる。

本発明の空隙どうしの中心間隔は、空隙の大きさを L とした場合、 L より大きく、 $20L$ 以下であれば本発明の効果が得られる。空隙どうしの間隔が L 以下では、空隙同士が連結してしまい、場合によ

っては粗大化しすぎて、鋼板強度が低下するからである。また、20 Lより大きくなると、本発明の鋼板表層部の熱伝導率を低下させる効果が小さくなるからである。好ましくは、空隙どうしの間隔は10 L以下であればより効果的である。

本発明の鋼板の厚みは10 μ m以上40 μ m以下とすると好ましい。鋼板の厚みが10 μ m未満であると、この鋼板を用いて製造したハニカム体の強度が不足する。また鋼板の厚みが40 μ mを超えると、鋼板自体の熱容量が大きくなってしまい本発明による効果が薄れてしまうためである。

本発明の鋼板及びハニカム体を構成する鋼板としては、鋼板の成分が、質量%で、Al : 6.5%超15%以下、Cr : 10%以上30%以下、残部がFe及び不可避不純物からなるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）を用いることができる。また、鋼板の成分が質量%で、Si : 0.1%以上1.0%以下、Mn : 0.5%以下、Al : 6.5%超15%以下、Cr : 10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼板を用いると耐酸化性が向上し好ましい。

Alを6.5%超含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Al含有量が15%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を15%とする。

Crを10%以上含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Cr含有量が30%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を30%とする。

Mnを0.5%以下とするのは、これによって鋼板の耐酸化性を確保するためである。

Siを0.1%以上含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Si含有量が1.0%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を1.0%とする。

本発明の鋼板及びハニカム体を構成する鋼板は、さらに、Ti : 0.02%以上0.1%以下とNb : 0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La : 0.01%以上0.1%以下、Ce : 0.01%以上0.1%以下、P : 0.01%以上0.05%以下を含むこととすると好ましい。

Ti : 0.02%以上、Nb : 0.02%以上の一方又は両方を含有することにより、鋼板の靱性を改善することができる。ただし、Tiが0.1%、Nbが0.3%を超えると鋼板の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、これらの値を上限とした。

La : 0.01%以上、Ce : 0.01%以上を含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上することができる。ただし、Laが0.1%、Ceが0.1%を超えると熱延割れの原因となるので、これらの値を上限とした。

Pを0.01%以上含有すると、La、Ce含有時の熱延割れ発生を防止する効果がある。ただし、P含有量が0.05%を超えると耐酸化性の劣化を招くので、この値を上限とした。

上記本発明の空隙を有する鋼板を用いて構成したハニカム体は、ハニカムのセル表面に触媒を担持させて触媒担体としたとき、エンジン始動初期における触媒自体の昇温速度が大きくなり、浄化性能に優れた触媒担体を得ることができる。

次に、排ガス浄化用触媒担体に使用されるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）が具備すべき耐力の条件を、鋼板（箔）の厚さと、熱膨張係数との関係において特定した、本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系鋼板について説明する。

排気ガス浄化処理中の触媒担体においては、半径方向の中心の温度が高く周辺の温度が低いという温度勾配を有している。また、軸方向では排気ガス入側端部の温度が高く、出側に行くほど温度が低くなるという温度勾配も有している。触媒担体の熱膨張は、このような温度勾配に起因して熱膨張差が生じ、その結果として触媒担体

の内部には熱応力が働くこととなる。即ち、使用する鋼板の熱膨張係数が大きくなるほど、処理中における触媒担体中の熱応力も増大することとなる。

本発明は上記の点に着目してなされたものであり、鋼板が具備すべき耐力の条件を、鋼板の板厚と熱膨張係数との関係において特定した点に特徴がある。これにより、鋼板の実際の熱膨張係数毎に、最も好ましい耐力範囲を特定することができ、1000℃を超えるような過酷な条件においても優れた高温耐久性を有する鋼板、ハニカム体を製造することを可能としたものである。

すなわち、本発明の鋼板は、板厚 t が $10\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下、 20°C から 1000°C までの熱膨張係数 α が $15\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ 以上 $23\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ 以下、 900°C で測定した0.2%耐力 σ (N/mm^2) と、鋼板厚み t (μm) と、熱膨張係数 α ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$) の関係が下記<1>式を満足していることを特徴とする。

$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.82415 \times 10^3) / t$$

< 1 >

以上のように、鋼板の厚み、熱膨張率、高温における耐力を独自の関係式で制御することによって、ハニカム体の冷熱耐久性（高温と低温の雰囲気を繰り返す環境においた場合における耐久性）を向上させ、鋼板温度が1000℃を超える使用範囲で優れた高温耐久性を有するハニカム体を提供することが可能になった。上記<1>式は、数多くの実験データを元にして導出したものであり、その限定理由は以下に述べるとおりである。

板厚 t は、 $10\mu\text{m}$ 未満では座屈やつぶれが生じやすいので、下限を $10\mu\text{m}$ とした。また $40\mu\text{m}$ を超えるとハニカム体の背圧が高くなり、ハニカム体を通過するガスの抵抗が増大しすぎるので、上限を $40\mu\text{m}$ とした。

熱膨張係数 α は、 $15 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ 未満では冷熱特性は耐力のみに依存するため本発明の関係式は適用できないので、下限を $15 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ とした。熱膨張係数 α の下限は、好ましくは $16 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ である。また、 $23 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ を超えると熱応力が大きくなりすぎ、本発明の関係式で求められる耐力を有していても十分な耐久性が得られないため、上限を $23 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ とした。

耐力 σ については、 $\langle 1 \rangle$ 式の右辺の値未満であると、高温と低温の雰囲気を繰り返す環境においた場合において鋼板切れや鋼板つぶれが頻発し、十分な耐久性が得られないことが明らかになったので、 $\langle 1 \rangle$ 式の範囲とした。鋼板の熱膨張係数が大きくなるほど、触媒担体を使用したときのハニカム体にかかる熱応力が大きくなり、必要な耐力の下限値も大きな値となっている。

本発明の鋼板及びハニカム体を構成する鋼板としては、鋼板の成分が、質量%で、Al : 6.5% 超15% 以下、Cr : 10% 以上30% 以下、残部がFe及び不可避免的不純物からなるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板(箔)を用いることができる。また、鋼板の成分が質量%で、Si : 0.1% 以上1.0% 以下、Mn : 0.5% 以下、Al : 6.5% 超15% 以下、Cr : 10% 以上30% 以下、残部Fe及び不可避不純物からなる鋼板を用いると、耐力 σ の値が前記 $\langle 1 \rangle$ 式を満たすと同時に、耐酸化性が向上し好ましい。

Alを6.5%超含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Al含有量が15%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を10%とする。

Crを10%以上含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Cr含有量が30%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を25%とする。

Mnを0.5%以下とするのは、これによって鋼板の耐酸化性を確保

するためである。

Siについては、Siを0.1%以上含有させることにより、鋼板の耐酸化性を向上させることができるので、下限を0.1とする。またSi含有量が1.0%を超えると鋼板の脆化が進むので、上限を1.0%とする。

本発明の鋼板及びハニカム体を構成する鋼板は、さらに、Ti : 0.02%以上0.1%以下とNb : 0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La : 0.01%以上0.1%以下、Ce : 0.01%以上0.1%以下、P : 0.01%以上0.05%以下を含むこととすると好ましい。

Ti : 0.02%以上、Nb : 0.02%以上の一方又は両方を含有することにより、鋼板の靱性を改善することができる。ただし、Tiが0.1%、Nbが0.3%を超えると鋼板の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、これらの値を上限とした。

La : 0.01%以上、Ce : 0.01%以上を含有することにより、鋼板の耐酸化性を向上することができる。ただし、Laが0.1%、Ceが0.1%を超えると熱延割れの原因となるので、これらの値を上限とした。

Pを0.01%以上含有すると、La、Ce含有時の熱延割れ発生を防止する効果がある。ただし、P含有量が0.05%を超えると耐酸化性の劣化を招くので、この値を上限とした。

上記本発明の鋼板は、高温耐久性に優れたメタル触媒担体用の鋼板として好適である。

上記本発明の鋼板を用いて構成したハニカム体は、ハニカムのセル表面に触媒を担持させて触媒担体としたとき、1000℃を超えるような過酷な条件下で使用できる優れた高温耐久性を有する触媒担体を得ることができる。

次に、本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて構成された排ガス浄化触媒担持ハニカム体について説明する。

上述のように高Alを含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板、或いは、高Alを含有する複層板の平板と、これを波付け加工した波板とを交互に重ねて積層するか、或いは平板と、波板とを交互に重ねて巻きまわし、円筒状に積層することによって、ハニカム体とするものである。通常、これらハニカム体は、これを収納する外筒によりハニカム体を係止固定するか、ハニカム体の平板と波板の接点は接合するかして構成するものである。

これらの鋼板（箔）は、後述する本発明の方法にて製造されたものを使用できることは言うまでもない。

また、表面に突起を有する本発明の高Alを含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板、内部に空隙を有する本発明の高Alを含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板、或いは、耐力条件を鋼板（箔）の板厚と熱膨張係数との関係で特定した本発明の高Alを含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて、上記と同様にハニカム体とすることができることは言うまでもない。

なお、これらのハニカム体を用いて排ガス浄化触媒担体とする場合は、通常、ハニカム体の表面に触媒を担持するためのウォッシュコート層が形成され、これに、触媒が担持される。

次に、Al含有量が6.5%を超える本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板、および高Al含有複層板の製造方法を説明する。

Al含有量が6.5%を超えるFe-Cr-Alステンレス鋼は、熱間加工性、熱延板靱性が低くなることから、通常の製鋼－圧延プロセスをした場合、圧延におけるパス回数を増加しないと良好な圧延を行うことができない。一方、パス回数を増加すると当然のことながら圧延コストが高くなる。

本発明においては、先ず、熱間圧延前のステンレス鋼板中のAl含有量を低い値としておき、少なくとも熱間圧延を完了後、さらには

冷間圧延完了後、箔圧延完了後に鋼板の表面にAl又はAl合金膜を形成し、下地のステンレス鋼板（ベース素材）と表面のAl膜との平均組成が本発明のFe-Cr-Alステンレス鋼の組成となるようにした高Al含有複層板とするものである。

本発明の複層板は、ベース素材のFe-Cr-Alステンレス鋼板の表面に、熔融メッキや電気メッキ等のメッキや、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVDなどのドライプロセスなどの公知の手段により、Al又はAl合金を付着させてAl皮膜を形成することができる。この皮膜は、ベース素材表面の片側又は両側に形成しうる。Al皮膜形成前のステンレス鋼板中のAl濃度は、8%以下とすればさほどコスト高を招くことなく圧延することもできるが、6.5%以下とすればさらに圧延コストを低減することができる。このため、複層板として使用する場合は、使用するベース素材を適切な板圧、たとえば40 μ m以下に圧延した鋼板をベース素材とし、これにAl膜を形成することにより、高Al含有の複層板を製造することができる。

次に、この複層板のAl膜形成後、あるいはさらに圧延を行った後、この複層板を拡散焼鈍することにより、表面のAlがステンレス鋼中に拡散し、本発明のAl含有量を有するステンレス鋼板とすることができる。熱間圧延時にはAl含有量が低いので、圧延のパス回数を増加せずとも良好な熱間圧延を行うことができる。また、拡散焼鈍前に冷間圧延や箔圧延を行っておけば、これら冷間圧延や箔圧延においても圧延パス回数を増やすことなく良好な圧延を行うことができる。

なお、この場合は、Al膜形成前のステンレス鋼板の厚さは、0.005mm以上2mm以下とすると好ましい。0.005mm未満では、板の剛性が著しく低下し、ハニカム体を形成することが難しくなる。板厚が2

mmを超えた場合は、Alの膜厚を増やさねばならず、Al膜の剥離の問題が生じやすくなることから、上限を2mmとする。

本発明の複層板を用いたステンレス鋼板の製造方法あるいはハニカム体の製造方法においては、以下の実施の形態から選択することができる。

第1に、Al膜を付着したステンレス鋼板を本発明の高Al含有複層板とすることができる。これをそのまま用いてハニカム体に形成し、その後にハニカム体を拡散焼鈍してAlをステンレス鋼板中に拡散させる製造方法を選択することができる。

第2に、Al膜を付着したステンレス鋼板からなる複層板を箔圧延して本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板とすることができる。その鋼板（箔）を用いてハニカム体を形成し、その後にハニカム体を拡散焼鈍してAlをステンレス鋼板中に拡散させる製造方法を選択することができる。

第3に、Al膜を付着したステンレス鋼板からなる複層板を拡散焼鈍してAlをステンレス鋼板中に拡散させて本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板とすることができる。そのステンレス鋼板を用いてハニカム体を形成するハニカム体の製造方法を選択することができる。

第4に、Al膜を付着したステンレス鋼板からなる高Al含有複層板を拡散焼鈍してAlをステンレス鋼板中に拡散させ、そのステンレス鋼板を箔圧延して本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板とすることができる。その鋼板（箔）を用いてハニカム体に形成するハニカム体の製造方法を選択することができる。

第5に、Al膜を付着したステンレス鋼板からなる高Al含有複層板を箔圧延し、その後に箔を拡散焼鈍してAlをステンレス鋼板中に拡散させて本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板とすること

ができる。その鋼板（箔）を用いてハニカム体に形成するハニカム体の製造方法を選択することができる。

次に、本発明の金属箔の表面に高さ $1 \mu\text{m}$ 以上、 $100 \text{個}/\text{cm}^2$ 以上の突起を有する高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）の製造方法について説明する。

ステンレス鋼板表面にAlを付着させる手段としては、鋼板表面にAlペイントを塗布する方法を採用することができる。Al粉末と樹脂と溶剤とからなるペイントを準備する。Al粉末は平均粒径 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度のものが使用できる。また、Al粉末として、フレーク状のものを使用すれば、さらに好ましい効果を得られる。樹脂は、乾燥により溶剤を揮発せしめた後、セル壁面に固着させておくのに必要である。エチルセルロース、フェノール等一般的に使用される樹脂を用いればよい。溶剤としても、工業用灯油やキシレン等を用いればよい。溶剤の量はペイントの粘度を管理するのに重要である。ペイント粘度は $10 \sim 5000 \text{cp}$ の間に保っておくと良い結果が得られる。このペイントを鋼板表面に塗布する。塗布の方法としては、ペイント液中にハニカム体を浸漬する方法を用いることができる。その後ペイントを塗布した鋼板を熱処理する。熱処理雰囲気は、大気中でも不活性雰囲気でも良いが、不活性雰囲気がより好ましい。Al粉末を熔融させるため、熱処理温度は 600°C 以上とする。ペイント中に樹脂を含む場合には、この熱処理によって樹脂が熱分解除去される。

ペイントを塗布した鋼板を熱処理した結果として、ペイント中のAl粉末が熔融し、鋼板の表面に多数の熔融Al液滴が形成される。熔融Al液滴と接する鋼板から、鋼板の成分が液滴中に拡散し、この成分と液滴中のAlとが合金化かつ固相化する。この状態で鋼板の温度を低下させると、液滴部が突起を形成する。このようにして形成し

た突起は金属である。また、突起部の組成は、突起中のAl濃度が鋼板中のAl濃度よりも高い値の組成となる。

以上の方法を用いて形成した鋼板表面の突起は、突起の高さを1 μm 以上とすることができ、また突起の密度を100個/ cm^2 以上とすることができる。

鋼板表面に塗布したペイント中のAl粉末は、その一部は上記のように鋼板表面に多数の熔融Al液滴を形成し、最終的に突起を形成する。一方、その他のAl粉末は熱処理時に熔融し、鋼板中に拡散し、鋼板中の構成成分と合金化する。

本発明の高Al含有ステンレス鋼板を製造するに際しては、通常は連続鑄造鑄片を熱間圧延し、その後冷間圧延を経て鋼板とする。熱間圧延前の鑄片中のAl含有量が6.5%を超えていると、熱間圧延において加工性が悪く、良好な圧延を行うことができない。本発明においては、熱間圧延前の鑄片中Al含有量は6.5%以下としておき、鋼板の段階で表面にAl粉末を含有するペイントを塗布し、熱処理によって鋼板中にAlを拡散させ、これによって鋼板中のAl含有量を6.5%超とすることができる。Al含有量を6.5%超とすることにより、この鋼板は極めて良好な耐酸化性を具備することとなる。

鋼板表面へのAl粉末塗布は、上記のように、ハニカム体を形成する前の鋼板に塗布することとしても良いが、ハニカム体を形成した後の鋼板に塗布することとするとより好ましい。ハニカム体を構成する鋼板の表面へのAl粉末の塗布は、上記のようにAl粉末と樹脂と溶剤からなるペイント中にハニカム体を浸漬することによって行うことができる。あるいは、ハニカム体を構成する鋼板の表面に接着剤を塗布し、その後ハニカム体にAl粉末を振りかけ、鋼板表面の接着剤塗布部にAl粉末を被着させる方法を採用しても良い。Al粉末を塗布後にハニカム体を熱処理することにより、上記鋼板の場合と同

様、ハニカム体を構成する鋼板表面に突起を形成することができ、同時に鋼板中のAl含有量を増大させることができる。上記熱処理は、上記鋼板の熱処理と同様の条件を採用することができ、あるいはハニカム体の鋼板接触部をろう付けするための熱処理を兼ねて行うことができる。

ここで、鋼板の表面粗さがRaで $2\mu\text{m}$ 以上とするための鋼板の製造方法について説明する。

鋼板の表面にAlを真空蒸着する。蒸着厚さは成膜速度 $0.5\mu\text{m}/$ 分以上の条件で平均膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上とすると良い。Alを蒸着後、鋼板を熱処理する。表面にAl膜を有する鋼板を熱処理すると、鋼板の表面が粗くなり、Raで $2\mu\text{m}$ 以上の粗度を持たせることができる。熱処理条件は例えば 1000°C 程度で2時間、真空雰囲気ですればよい。また、ハニカム体に形成する前の鋼板を熱処理しても、あるいはAlを蒸着した鋼板をハニカム体に形成し、その後熱処理しても良い。

鋼板表面に形成されたAl膜は、上記のように鋼板の表面粗度を粗くする作用を有するほか、熱処理時にAlが鋼板中に拡散し、鋼板のAl含有量を増大させる作用も有する。従って、熱間圧延前のAl含有量は6.5%以下としておき、Al膜形成後の鋼板を熱処理することによって鋼板中のAl含有量を6.5%超とすることができる。

鋼板の表面にAl膜を形成する手段としては、上記鋼板の表面にAlを真空蒸着する方法の他、箔圧延前の金属板の表面にAlメッキを施し、その後箔圧延を行うこととしても良い。

以上の方法を用いることにより、鋼板の表面粗度をRaで $2\mu\text{m}$ 以上とすることができる。

次に、内部に孤立した空隙を有する本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）の製造方法について説明する。

ベース材となるステンレス鋼板の表面にAl合金を被覆し、熱処理によって表面のAlをベース材のステンレス鋼板中に拡散させる場合、合金組成をうまく組み合わせることによって拡散後の鋼板内部に空隙を形成させることができる。この空隙は、ベース材と表面のAl合金を構成している各元素の拡散速度の相違によって形成されるものであり、ベース材とAl合金との接合界面付近に形成されるKirken dallボイドと呼ばれているものである。本発明者らは、この空隙の形成を制御することにより、上記本発明の内部に孤立した空隙を有する鋼板を製造することができた。

ベース材となるステンレス鋼板は、Cr10～30%を含有し、Al含有量を6.5質量%以下とする。Alを含有しなくても良い。ベース材の表面にAl合金を被覆し、その後拡散熱処理を行うことにより、鋼板中にAlが拡散し、所要のAl含有量たとえば、6.5%超～15%以下、とすることができる。ベース材のAl含有量を6.5質量%以下とするのは、6.5%以下であれば熱間圧延、箔圧延を良好に実施することができるからである。

ベース材の表面に付与するAl合金の成分としては、次の考え方に基づいて選定する。即ち、拡散熱処理中において、ベース材を構成する各原子の鋼板表面側への外方拡散速度と付与したAl合金を構成する各原子の鋼板内部への内方拡散速度ができるだけ異なるAl合金組成を用いれば効果的に本発明の空隙を形成させることができる。この際、より鋼板の表面に近い側に空隙を形成させる場合には、前記内方拡散速度を前記外方拡散速度より大きくすれば良い。そのため、付与するAl合金中にAlの中で比較的高速で拡散する元素であって、さらに、ベース材中においても偏析が少なく比較的均一に混じり合う元素を含有させれば良い。例えば、Si、Be、Co、Cr、Mg、Zrなどが本発明の空隙を形成させるのに効果が大きい。これらの

添加元素を含有させたAl合金は比較的容易にベース材に付与することができる。

ベース材は平坦な鋼板形状のまま、あるいはハニカム体の形態となっているもののいずれを用いてもよい。それらのベース材の表面にAl合金を溶融めっき、電解めっき、粉末塗布、ドライプロセスなどによって付与する。付与する厚みは、ベース材のAl組成と最終的に熱処理拡散させた結果得られる狙いのAl組成から決定される。Al合金を表面に付与されたベース材に拡散熱処理を施すと、鋼板内部に孤立した空隙が形成される。

鋼板の厚み方向で空隙を形成させる位置は、ベース材とAl合金との界面付近となるため、ベース材の厚みと付与するAl合金の厚みを制御することによって調整が可能である。空隙の位置を鋼板表面近傍に配置させる場合には、ベース材のAl含有量を高くしておき、付与するAl合金厚みを薄くすればよい。このようにすることによって、拡散熱処理後のAl含有量を目標通りとし、板厚方向の空隙の位置を制御することができる。また、Al合金付与と拡散熱処理を交互に繰り返す処理を実施することによって、板厚方向における空隙層の厚みも制御可能となる。こうして、前述のと通りの板厚方向に好ましい位置に空隙を有する鋼板を製造することができる。

本発明の空隙は、ベース材にAl合金を付与した後の拡散熱処理によって形成させるが、この際、拡散熱処理の温度と時間によって空隙の大きさを制御する。付与したAl合金を構成する各原子の内方拡散速度がベース材を構成する各元素の外方拡散速度より大きくなる温度領域で熱処理すれば空隙の大きさは熱処理時間によって比較的容易に制御することが可能となる。より微細な空隙を形成させる場合には、前記内方拡散速度と前記外方拡散速度の大きさを近づけるようにすれば、より制御が容易になる。空隙の間隔は、主に熱処理

時間によって制御する。間隔を狭くする場合には熱処理時間を短くし、広くする場合には熱処理時間を長くすれば良い。

Al合金を付与するときのベース材の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 程度から $500\mu\text{m}$ 程度であればよい。Al付与前のベース材の厚みが $70\mu\text{m}$ より厚い場合には、ベース材にAl合金を付与した状態で圧延などにより所定の厚みまで薄くした後、空隙を形成しつつAlを拡散するための熱処理を施す。熱処理によって所定の空隙を形成させた後に圧延などを施して板厚を所定値まで減肉させても良いが、この場合には、形成させた空隙をつぶさないよう、圧延率を50%程度以下にすることが好ましい。

次に、排ガス浄化触媒担体のハニカム体に使用されるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）が具備すべき耐力条件を、鋼板（箔）の厚さと熱膨張保持との関係で特定した本発明の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板（箔）の製造方法について説明する。

Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造において、鋼板圧延前のAl含有量が6.5%を超えると、熱間圧延が困難となることが知られている。本発明の鋼板の好ましい成分範囲において、Al含有量は6.5%超～15%であるが、このような高いAl濃度を有する鋼板を、当該成分を有する鋳片から直接熱間圧延を経て製造することは困難である。

本発明においては、Al含有量が6.5%未満の鋼板（以下「ベース素材」という。）あるいはこの鋼板を用いたハニカム体を形成し、このベース素材の鋼板あるいはハニカム体の鋼板表面にAlを付着させ、Al付着後に拡散熱処理を施すことによって鋼板中のAl含有量が増大するので、本発明が必要とするAlを含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼とすることができる。Al付着は、箔圧延前の冷延板段階において行い、その段階で拡散を行っても、あるいはその後Alを付着

した冷延板を箔圧延することとしても良い。Al付着前の鋼板は、Al含有量が6.5%未満であるので、熱間圧延を良好に行うことができる。Al付着厚みとベース素材厚みとの関係は、ベース素材中のAl量と熱拡散後の目標Al量との差に基づき、このAl量差と拡散によって富化されるAl量が一致するように定めればよい。

鋼板を用い、触媒担体として使用されるハニカム体を製造するにあたっては、鋼板の平板と波板とを交互に巻き回し、あるいは積層してハニカム形状とし、このハニカム体の平板と波板との接触部をろう付けすることにより、強固なハニカム体を形成する。使用する鋼板の厚みを t (μm) とすると、本発明においてはハニカム体のろう付け部の接合強度は接合線1cm当りで $5t$ (N/cm) 以上であることが望ましい。また、接合方法はろう付け方法に加えて、拡散接合方法を用いることができる。

一方、ベース素材のステンレス鋼板の表面にAlを付着させ、このような多層構造の鋼板製平板と波板とを巻きまわし、あるいは積層してハニカム体の形状とし、その後平板と波板との接触部を接合しようとする、ろう接合のための高温熱処理時にステンレス鋼板表面のAlとろう材とが反応し、高融点の金属間化合物を生成し、ろう接合部の接合性が劣化することがある。

本発明においては、ハニカム体の製造方法として以下のような a) ~ c) の3つの方法から選択することにより、ろう付け部の接合強度に優れたハニカム体を製造することが可能である。

a) の方法においては、Al含有量の少ないベース素材を用いて冷間圧延までを完了し、冷間圧延後の冷延板表面にAl膜を形成し、この冷延板を高温雰囲気中で熱処理することによってAlをベース素材中に拡散し、その後箔圧延を行い、この鋼板を用いてハニカム体を形成し、ハニカム体の鋼板と鋼板との接触部をろう接合する方法を採

用することができる。冷間圧延までは鋼板中のAl含有量が少ないので、熱間圧延を良好に完了することができる。冷間圧延後に鋼板表面にAl膜を形成して拡散処理を行うので、鋼板中には本発明として好適なAl含有量を確保することができる。ハニカム体形成時には鋼板表面にAl膜が存在しないので、その後に行うろう付けで健全な接合部を形成することができる。冷延鋼板の表面にAl膜を形成する方法としては、ベース素材の表面にAlを溶融めっき、電解めっき、粉末塗布、ドライプロセス（蒸着など）などによって行うことができる。

b)の方法においては、Al含有量の少ないベース素材を用いて箔圧延までを完了し、ベース素材の鋼板表面にAl膜を形成し、さらにその外側にろう材とAlに比べて高温で反応し、ろう付け可能な金属膜、例えばFeの膜を形成する。このように多層構造とした鋼板を用いてハニカム体を形成し、その後鋼板と鋼板との接触部をろう付け接合する。Al膜の外側にFe膜を被覆させることによってAl膜を表面に露出させないので、接合部のろう材が直接Al膜と接触することがなく、ろう材とAlとの反応を抑制することが可能になる。

c)の方法においては、まずAl含有量の少ないベース素材を用いた鋼板を準備し、この鋼板を用いてハニカム体を形成し、ハニカム体の鋼板と鋼板との接触部のろう付けまでを行う。その後このハニカム体を構成する鋼板の表面にAl粉末を付着させ、ハニカム体全体を高温熱処理することにより、Alを鋼板の内部に拡散させる。鋼板を用いてハニカム体を形成する際には、鋼板の表面にはAl膜が存在せず、ろう付け段階において鋼板と鋼板との接触部は良好な接触状態を保っているので、健全なろう付けを行うことができる。その後鋼板の表面にAl粉末を付着させ、拡散熱処理を行うので、ハニカム体を構成する鋼板は、本発明に適したAl含有量を有することと

なる。Al粉末を付着させる方法としては、Al粉末と溶剤とを含むペイント中にハニカム体を浸漬させる方法、あるいはハニカム体のセル表面に接着剤を塗布し、その後このハニカム構造体にAl粉末を振りかけることによって、セル表面の接着剤塗布部分にAl粉末を被着させることとしても良い。

上記c)の方法においてハニカム体形成前のステンレス鋼板中のAl含有量は、6.5%以下とし、また、Crの含有量は、10~30%とする。

また、ハニカム体のAl付着層形成前のFe-Cr-Al系ステンレス鋼板(箔)が、重量%で、さらに、Si:0.1%~1.0%、Mn:0.5%以下を含有し、或いは、さらに、Ti:0.02%~0.1%、および、Nb:0.02%~0.3%の一方又は双方を含み、かつ、La:0.01%~0.1%、Ce:0.01%~0.1%、P:0.01%~0.05%を含むことができることは前述のとおりである。

また、付着させるAl粉末が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf又はTaの1種以上を含有し得る。

以下に、上記c)の方法を具体的に説明する。

図1に示すように、金属Al粉末を、ハニカム体を構成するFe-Cr-Al系合金鋼板の表面に付着させ、該Alを加熱過程において母材成分と合金化せしめ、母材中へ拡散させて母材のAl濃度を高める方法である。本発明の重要な点は、少なくとも鋼板の平板と波板、あるいは波板同士からハニカム体を構成した後に、ハニカム体に対して金属Alを付着させるものである。

通常ハニカム体に対しては、平板と波板の接合のための熱処理が施されるが、金属Alの付着は、接合のための熱処理の前あるいは後に施される。接合方法がロウ付けである場合、接合のための熱処理の後にAl付着を行う場合は、図2に示すようにロウ付け部に対して

も同等に金属Alを付着させてもよい。また、接合のための熱処理前に行う場合は、ロウ材をロウ付け部に配置後、金属Alを付着させてもよい。

ハニカム体の製造方法は、バインダ塗布工程、粉末付着工程、乾燥工程、熱処理工程に大別できる。その内、バインダ塗布工程と粉末付着工程は、Al粉末のペイントを塗布する工程を採用することにより、一工程化できる。また、乾燥工程と熱処理工程も、熱処理工程中に乾燥工程を含めることにより、一工程化できる。

1) バインダ塗布工程 (図3)

ハニカム体にAl粉末を付着せしめるためのバインダを塗布する工程である。バインダは、PVA、アクリル酸系ポリマー等の水溶液や、エチルセルロースを有機溶媒に溶解した有機系バインダ等、溶剤が蒸発した後で粉末を固着せしめることのできるバインダ成分を含有しているバインダ液を用いることができる。

塗布方法の一例として、例えば、PVA水溶液にハニカムを浸漬せしめ、ハニカムセル壁面にバインダが付着した後、セル内の余剰バインダ液は除去する必要がある。除去の方法は、図4に示すように、ハニカム体のセル長手方向に対して高速ガス流を流し、余剰バインダ液をエアブローする方法、あるいは、図5に示すように、ハニカムのセルの長手方向に遠心力を付与して余剰バインダ液を飛ばす方法が好ましい。

2) Al粉末散布工程

バインダ液が塗布されたハニカム体のセル壁面に粉末を付着せしめる工程である。図6に一例を示すように、粉末をハニカムの少なくとも一方の端面から散布する。粉末の形状として、特に、Al粉末の形状が、粒径/厚さ比が10以上で、球体換算したときに1 μm 以上の粒径になるフレーク状の粉末を用いると、粉末の凝集が生じに

くく、従って粉末の流動性がよく、また、塗布面を均一に被覆できるので、好ましい結果が得られる。球体換算したときに $50\mu\text{m}$ を超える粒径では、流動性はよいが、板厚と比較して粉末が大きすぎ、ハニカム体の熱容量が大きくなってしまう。できれば、球体換算で板厚以下の粒径にするのが、さらに好ましい。

3) Al粉末ペイント塗布工程

前記1)、2)の工程を同時に行うプロセスであり、工程を短縮できるメリットがある。すなわち、Al粉末を、溶媒中に分散せしめてペイント状にし、図4～図6に示す前記1)の工程と同様に、ハニカムをペイント中に浸漬せしめ、セル内の余剰スラリーを、除去する方法等によって具現化される。Alペイントは、一般的には、Al粉末、樹脂（エチルセルロール、アクリル、フェノール等）、溶剤から構成される。Alペイントの粘度は、 $10\sim 5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の間に保っておくと、よい結果が得られる。また、粒径／厚さ比が10以上のフレーク状のAl粉末からなる塗料を用いると、ハニカム体のセル壁面をAl粉末でムラなく均一に被覆することができ、好ましい結果が得られる。また、Alの粒径は、球体換算で $1\mu\text{m}$ 以上にしておくとより好ましい。また、前記理由と同様、上限は $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは板厚以下にするのがよい。

余剰ペイント除去の方法は、エアブロー、あるいはハニカムのセルの長手方向に遠心力を付与して余剰バインダ液を飛ばす方法が好ましい。

4) 乾燥工程、熱処理工程

前記1)、2)の組み合わせ、あるいは3)の方法を用いて、Al粉末がセル壁面に堆積されたハニカム体を乾燥、熱処理する工程である。乾燥工程は、バインダ又はスラリーの溶媒成分及びバインダ成分を蒸発又は熱分解する工程であり、これは熱処理工程の中に含

めることもできる。熱処理工程は、ハニカム体を構成する鋼板の内部にAlを拡散せしめ、鋼板のAl濃度を高める工程である。

熱処理の過程で、図7に示すように、Alの富化は以下のように進行する。まず、セル壁面に付着したAlが熔融する。次に、熔融したAl中に母材中の成分が溶出し、熔融Al中のFe、Cr濃度が高まる。液相Al中へ溶出できるFeやCrの量には自ずと限りがあり、限界まで溶出した後は、液相と母材との界面において金属間化合物が形成され、その領域は徐々に広がっていき、金属間化合物は、最終的に元々Al粉末が存在していた領域まで広がる。

最終的に、Al富化後のハニカム体を構成する鋼板中に含まれるAl含有量は、平均で6.5質量%超15質量%以下であることが好ましい。6.5質量%以下では、40 μ m未満の鋼板で、十分な耐酸化性が得られない。

すなわち、付着されるべきAl粉末の量は、以下の式で規定される。

$$0.06 \leq \{ (\text{ハニカム体の質量}) \times (\text{母材のAl質量\%}) / 100 + (\text{塗布されたAlの質量}) \} / \{ (\text{ハニカム体の質量}) + (\text{塗布されたAlの質量}) \} \leq 0.15$$

母材中のAl濃度を制限するためには、付着Al量を十分コントロールしないとならない。そのために、前述したようなエアースローによる風量や遠心力、及び、Alペイント又はバインダの粘度の管理を行い、Al量を制御するのである。

付着Al量を制御するもう一つの目的としては、Alが熔融した際に、接合されていない部分が接合してしまうのを防止することである。通常、自動車用排ガス浄化触媒として用いられる金属製ハニカム体は、内部に熱勾配が生じた際の内部の変形を制御するために、必要な鋼板同士の接点のみを接合し、その他の領域は接合しない構造

としている。しかしながら、鋼板同士の接点近傍に過剰なAlを供給すると、米国特許第4,602,001号に開示されているように、鋼板同士が接合する。平均Al含有量15質量%を超えると、本来接合されるべきでない鋼板同士の接点が接合してしまうことが多くなり、本来変形制御のために設計された接合構造が反映されず好ましくない。

設計上非接合領域としている部分が接合してしまうのを防止するもう一つの手段は、粒径／厚さ比が10以上のフレーク状のAl粉末を用いることである。特に、Alペイントを使用してAl粉末を付着させる方法の場合、ペイントが鋼板同士の接点付近に溜まりやすく、接点付近のAl付着量が多くなる。フレーク状のAl粉末を用いると、Alがセル壁面に均一に付着し、鋼板同士の接点にAlが多く付着するのを軽減することができ、結果として接合させたくない部分まで接合してしまうという欠点を解消できる。そのため、平均Al含有量15質量%を超えることも可能である。

Al富化前の母材中に含まれているAl含有量は、2質量%以上であることが好ましい。2質量%未満だと、Al粉末に塗布ムラがあった場合、Alが母材まで十分に拡散せず、該領域ではAl濃度が低いという場合が生じ、従って該領域においては、アルミナ皮膜を形成できず、部分的に耐酸化性が悪いという問題があるが、Al富化前の母材中に2質量%以上Alが含有されていれば、該領域においても高温下での使用初期においては、表面に強固なアルミナ皮膜を形成する。アルミナ皮膜が形成された場合の酸化の進行は非常に遅い。もちろん、当該領域では、酸化の進行にしたがってAlが消費されていくが、それよりも速く、使用中にAl濃度が高い領域からAlが拡散し、当該領域で消費されたAlを補填するため、塗布ムラがあっても、耐酸化性を保つことができる。逆に、Al富化前の母材中のAl含有量が8質量%を超えた場合は、母材の製造コストが増大するため、上限を

8 質量%とした。

本方法は、特に、厚さが40 μm 以下のFe-Cr-Al系合金鋼板から構成されるハニカム体に適用されることが有効である。40 μm を超える鋼板から形成されるハニカム体に対しては、通常は従来技術から製造されるAl含有量の鋼板を用いるだけで特段の処理をしなくても、対処できる場合が多い。しかしながら、特に厳しいエンジン直下における酸化条件で使用される場合はやはり、40 μm を超える厚さの鋼板を用いても、従来技術によるAl含有量では不十分で、本発明が非常に有効になる。板厚5 μm を下回ると、鋼板の剛性が小さくなり、ハニカム体を量産することが難しくなることから、板厚の下限値は5 μm とすることが好ましい。

また、本発明は、Al粉末を、ハニカム体を構成する鋼板表面に堆積せしめ、合金化する方法であるが、本方法でハニカム体を構成する鋼板のAl富化を行った場合、表面に図8 (a)、図8 (b)に示すように、Al粉末の形状が反映された突起が形成される。通常の圧延で形成された鋼板は平坦であるが、本方法を用いた場合は表面に突起が形成され、該突起部分は、ウォッシュコート (γ アルミナ)の密着性を向上させる効果やハニカム体セル壁面の表面積を増加させることにより、触媒を有効に利用できる等のメリットがある。フレーク状のAl粉末を用いた場合も、熱処理工程においてAl粉末が溶解する際、その表面張力によって球状に変化するため、同様に突起が形成される。該突起は、金属製ハニカム体に触媒を担持する際の γ アルミナの剥離を防止する上で、有効である。

ところで、ステンレス鋼板を積層したハニカム体は、ステンレス鋼板からなる平板と、該平板をコルゲート加工した波板とを重ねて巻き回し、あるいは交互に積層することによって形成される。平板と波板との接触部については、その一部又は全部をろう付け接合す

る。こうして形成したハニカム体を同じくステンレス鋼製の外筒に装入し、ハニカム体と外筒との接触部についても、その一部又は全部をろう付け接合し、メタル担体とする。このメタル担体のガス通路となるハニカム体のセルの鋼板の表面に触媒をしみ込ませた触媒担持層を形成し、触媒担体とする。

このようにして製造した触媒担体を内燃機関の排気ガス浄化用触媒担体として用いた場合、特にエンジン直下を使用される場合、触媒担体の排気ガス入側においては、触媒担体の温度は1100℃程度まで上昇する。このような高温雰囲気において長期にわたるハニカム体寿命を実現するためには、ハニカム体を形成するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板中のAl含有量は6.5質量%超15質量%以下とすると好ましい。Al含有量を6.5質量%超とするのは、それ未満だと十分な耐酸化性が得られず、15質量%以下とするのはこれを超えると箔が脆化し、破壊しやすくなるからである。

一方、触媒担体の排気ガス出側においては、触媒担体の温度はせいぜい1000℃程度までしか上昇しない。このような温度であれば、ハニカム体を形成するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板中のAl含有量は3質量%以上入側端部未満とすれば十分な耐酸化性を確保することができる。そして、Al含有量を下げた結果として、排気ガス出側におけるステンレス鋼板の熱膨張係数を低下させることができる。Al含有量を3質量%以上とするのは排ガス出側といえども耐酸化性を確保しておく必要があるからであり、入側端部未満とするのは、これを超えると熱膨張係数が大きくなりすぎハニカム体が破壊しやすくなるからである。

排気ガス浄化を行っている際における触媒担体の半径方向温度分布は、中心部の温度が高く、外周部の温度が低くなる温度分布を有している。排気ガスの流量分布に半径方向の不均一が生じやすく、

中心部については排気ガスの流量が多く、そのために中心部は触媒反応が活発に進んで温度が上昇する。一方、周辺部においては排気ガスの流量が比較的少ないと同時に、外筒を通じて外部に熱が流出するため、外周部の温度は中心部に比較して低くなる。次に、触媒担体の軸方向における触媒担体の熱膨張に着目すると、半径方向の温度分布に起因して軸方向熱膨張量は半径方向に不均一となり、中心部の熱膨張量は大きく、周辺部の熱膨張量は小さくなる。半径方向のこのような熱膨張量の不均一に起因し、触媒担体には熱応力が発生する。従来の、ハニカム体全体について高いAl含有量を有する触媒担体においては、Al含有量が高いために熱膨張率が大きく、従って温度不均一に起因する熱応力も大きな値となり、結果として熱応力に起因してハニカム体が破損することがあった。

本発明においては、前述の通り排気ガス出側におけるステンレス鋼板中のAl含有量を低い値としているので、ハニカム体全体としてみたときの熱膨張率が低くなり、熱応力の値を小さくすることができる。その結果、温度不均一に基づく熱応力に起因したハニカム体の破損を防止することが可能になる。

ハニカム体軸方向におけるAl含有量の分布は、排気ガス入側から排気ガス出側にかけてAl含有量が直線的に変化するようにしてもよく、あるいは排気ガス入側から排気ガス出側にかけてAl含有量が曲線的に変化するようにしても良い。また、排気ガス入側端面付近のみを高Al含有量としてもよい。さらに、排気ガス入側から排気ガス出側にかけてAl含有量がステップ的に変化するようにしても良い。ステップ的に変化させるに際しては、2段階、あるいは3段階、さらにはそれ以上の段階で変化させることができる。2段階で変化させる場合においては、Al含有量がステップ的に変化する場所は、触媒担体の軸方向長さを100%とし、排気ガス入側から1%~50%の

位置とすると良い。

ハニカム体を形成する前におけるステンレス鋼板中のAl含有量は、触媒担体として使用する際におけるハニカム体のAl含有量のうちの最も低いAl含有量部分の値よりも低い値とする。さらに、鋼板中のAl含有量が6.5%を超えると圧延のパス回数が増える等、量産が困難になるので、ハニカム体を形成する前におけるステンレス鋼板中のAl含有量は6.5%以下とすると好ましい。

排気ガス入側と排気ガス出側との間で該ハニカム体を構成するステンレス鋼板中に含有するAl含有量を異ならせる手段としては、ハニカム体形成後のステンレス鋼板の表面にAlを付着させ、Al付着量を排気ガス入側と排気ガス出側とで異ならせることによって行うことができる。Al付着後にハニカム体を熱処理すれば、付着したAlが溶融してステンレス鋼板中に拡散し、ステンレス鋼板のAl含有量が増大する。そして、部位別のAl付着量の差異に応じてステンレス鋼板中のAl含有量の差を形成することができる。

ステンレス鋼板表面にAlを付着させる手段としては、鋼板表面にAlペイントを塗布する方法を採用することができる。Al粉末と樹脂と溶剤とからなるペイントを準備する。Al粉末は平均粒径0.1~50 μm 程度のものが使用できる。また、Al粉末として、フレーク状のものを使用すれば、さらに好ましい効果が得られる。樹脂は、乾燥により溶剤を揮発せしめた後、セル壁面に固着させておくのに必要である。エチルセルロース、フェノール等一般的に使用される樹脂を用いればよい。溶剤としても、工業用灯油やキシレン等を用いればよい。溶剤の量はペイントの粘度を管理するのに重要である。ペイント粘度は10~5000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の間に保っておくと良い結果が得られる。このペイントを鋼板表面に塗布する。塗布の方法としては、ペイント液中にハニカム体を浸漬する方法を用いることができる。ペ

イントを塗布したハニカム体を遠心分離あるいはエアブローによって余剰ペイントの除去を行う。この際、排気ガス出側から排気ガス入側に向けてペイントが流れるように除去を行う。その結果、排気ガス出側のペイント付着厚みは薄くなり、排気ガス入側のペイント付着厚みは厚くなる。そのままペイントを乾燥し、その後ハニカム体を熱処理する。熱処理雰囲気は、大気中でも不活性雰囲気でも良いが、不活性雰囲気がより好ましい。Al粉末を熔融させるため、熱処理温度は600℃以上とする。ペイント中に樹脂を含む場合には、この熱処理によって樹脂が熱分解除去される。熱処理中に表面に付着したAlはステンレス鋼板中に拡散し、Al付着量に応じてステンレス鋼板のAl含有量が増大する。上記熱処理は、ハニカム体の鋼板接触部をろう付けするための熱処理を兼ねて行うことができる。

ハニカム体の軸方向のAl濃度をステップ的に変化させるためには、Alの濃度が異なる2種類のAlペイントを準備し、ハニカム体の排気ガス入側の部分をAl濃度の高いAlペイントに浸漬し、排気ガス出側の部分をAl濃度の低いAlペイントに浸漬することによって実現することができる。あるいは、排ガス入側部分のみをペイントに浸漬することによっても実現できる。

ステンレス鋼板表面にAlを付着させる方法として、蒸着法も採用することができる。電子銃でアルミを溶解・蒸発させ、蒸発源の上部に設置したステンレス鋼板にAlを付着させるものである。電子銃直上部分でAlの蒸着速度が速く、電子銃直上から水平方向に離れるに従って蒸着速度が遅くなることを利用して、直上部を厚く、周辺部を薄く成膜することができる。すなわち、ハニカム体の長さに相当する幅の鋼板を、排ガス入側に相当する部分を蒸発源の直上部に配置し、出側に相当する部分を蒸発源から離れた箇所に配置しておけば、幅方向にAl含有量が異なる鋼板を製造することができる。

該方法で製造した鋼板に波付け加工し、平板とともに巻きまわしてハニカム体をろう付け処理すれば、同様に排ガス入側のAl含有量が出側のそれよりも高いハニカム体を製造することが可能である。

本発明のもう一つの効果として、Alを富化する部分が主として排ガス入側になるため、ハニカム体全体をAl富化する方法と比較して、製造コストを低減できるというメリットもある。

実施例

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

表 1 に示す組成を有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼板からなる厚さ30 μ mの鋼板を準備し、これを用いてハニカム体を形成した。

50kgのインゴットを溶解し、これを熱間圧延、冷間圧延、箔圧延を経て板厚30 μ mの鋼板とした。鋼板中のAl含有量が8.0質量%以下の場合には、インゴットの成分を鋼板の成分と同じ値とし、そのまま圧延を完了して鋼板とした。鋼板中のAl含有量が8.0%を超える鋼板については、インゴット中のAl含有量を8.0%とし、Al以外の成分含有量は目標の鋼板の成分含有量と同等とし、このインゴットを板厚30 μ mまで圧延した後、真空蒸着によってAlを鋼板の表面に付着せしめ、その後拡散焼鈍し、さらにわずかに圧延して板厚30 μ mの鋼板とした。蒸着するAlの付着量は、拡散焼鈍後の鋼板中のAl含有量が表 1 に示す組成となるように選択した。

上記準備した鋼板の平板と波板とを重ね合わせて巻き回し、ハニカム体長さ80mm、ハニカム径60mmのハニカム体とした。セル密度は400cps (波ピッチ2.5mm、波高さ1.25mm) である。このハニカム体を外筒に嵌入し、ろう付けを行った。排気ガス入側端面については

、平板と波板との接触部を深さ20mmにわたってろう付けした。排気ガス出側端面については、ハニカム体コアと外筒との接触部を深さ25mmにわたってろう付けした。ハニカム体の外周部については、外周強化層として外周から3層分の部分までについて平板と波板との接触部をろう付けし、いわゆる門型構造とした。

鋼板の熱間加工性については、熱間圧延を行う際の熱延成功率で判断した。50kgのインゴットの熱延を20回行い、熱延時に割れが生じず、3mmの板厚まで圧延できた場合を熱延成功とし、その成功率で判断した。熱延成功率80%以上を合格とした。

ハニカム体のろう付け性については、ろう付け終了後のメタル担体をエンジンに搭載し、メタル担体入側における排気ガス温度を1000℃でエンジン運転10分、エンジン停止10分のエンジン熱サイクル試験を1000サイクル行い、その際にコアが排気ガス出側にずれたずれ量で判断した。

結果を表1に示す。

熱延成功率について、本発明例No. 1～13及び比較例No. 14はいずれも良好な熱延成功率を示した。比較例No. 15はCu含有量が上限を超えており、熱延成功率が0%であった。比較例No. 16はZn、Sn、Sb、Bi、Pb含有量の合計が上限を超えており、熱延成功率が0%であった。

ろう付けにおける濡れ性の改善について、本発明例No. 1～7についてはCuを含有し、No. 8～10、12、13についてはCuとMgを含有し、No. 11についてはMgを含有しており、いずれも良好なろう付け性を示している。比較例No. 14はMgを含有せずCu含有量も下限以下であったため、ろう付け性が不良であった。比較例No. 15～16については、熱延成功率が0%であったため、ろう付け性のテストを行うことができなかった。

表 1

ステンレス鋼板成分 (質量%)																	熱延成 功率 (%)	ろう付 け性
No.	C	N	Cr	Al	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	La	Ce	Cu	Mg	Zn+Sn+Sb+Bi+Pb			
1	0.0045	0.0065	21.0	7.31	0.24	0.42	0.034	0.0009	0.021	0.001	0.015	0.045	0.012	<0.001	0.022	100	4mm	
2	0.0031	0.0074	21.4	7.21	0.45	0.41	0.046	0.0008	0.023	0.034	0.030	0.048	0.032	<0.001	0.032	100	3mm	
3	0.0024	0.0054	19.5	6.58	0.29	0.20	0.046	0.0012	0.034	0.005	0.040	0.046	0.053	<0.001	0.015	100	1mm	
4	0.0072	0.0073	22.5	7.75	0.35	0.31	0.038	0.0004	0.085	0.046	0.053	0.038	0.102	<0.001	0.007	100	1mm	
5	0.0068	0.0065	26.2	8.54	0.37	0.25	0.037	0.0013	0.067	0.032	0.027	0.050	0.334	<0.001	0.025	95	1mm	
6	0.0057	0.0076	17.9	7.54	0.54	0.25	0.036	0.0007	0.059	0.057	0.047	0.024	0.572	<0.001	0.030	90	1mm	
7	0.0054	0.0082	22.5	6.57	0.47	0.21	0.037	0.0009	0.045	0.034	0.021	0.050	0.785	<0.001	0.042	80	1mm	
8	0.0072	0.0126	23.4	8.14	0.38	0.34	0.024	0.0008	0.034	0.085	0.034	0.064	0.007	0.002	0.025	100	1mm	
9	0.0165	0.0034	23.4	9.17	0.95	0.25	0.026	0.0008	0.034	0.092	0.030	0.081	0.005	0.009	0.030	100	0mm	
10	0.0064	0.0075	21.4	7.69	0.79	0.25	0.038	0.0004	0.034	0.064	0.072	0.012	0.002	0.013	0.045	95	1mm	
11	0.0055	0.0047	20.8	10.24	0.74	0.34	0.016	0.0001	0.015	0.048	0.046	0.025	<0.001	0.084	0.019	100	1mm	
12	0.0091	0.0046	21.7	9.68	0.61	0.45	0.024	0.0007	0.034	0.001	0.020	0.035	0.095	0.005	0.047	95	0mm	
13	0.0087	0.0084	23.5	8.54	0.36	0.25	0.038	0.0006	0.001	0.010	0.017	0.033	0.125	0.013	0.023	100	0mm	
14	0.0089	0.0072	18.6	12.67	0.85	0.21	0.038	0.0006	0.034	0.001	0.046	0.050	0.007	<0.001	0.031	100	7mm	
15	0.0032	0.0064	20.5	8.45	0.82	0.12	0.024	0.0006	0.054	0.024	0.024	0.034	1.270	<0.001	0.048	0	-	
16	0.0045	0.0052	19.7	10.64	0.84	0.39	0.016	0.0006	0.034	0.047	0.076	0.050	0.187	0.005	0.055	0	-	

本 発 明 例

比 較 例

本 発 明 例

比 較 例

実施例 2

含有成分が質量%で、C : 0.007%、Si : 0.3%、Mn : 0.3%、P : 0.03%、S : 0.001%、Al : 5%、Ti : 0.03%、Cr : 20%、Nb : 0.03%、La : 0.05%、Ce : 0.05%、N : 0.007%のステンレス鋼を熱間圧延、冷間圧延を経て厚さ30 μ mのステンレス鋼板とした。

実施例 2 - 1 においては、ステンレス鋼板にAl粉末を含有するペイントを、厚さを変えて塗布し、温度1000℃、4時間で熱処理した。Al粉末を含有するペイントは、平均粒径10 μ mのAl粉末を含有量50質量%と、エチルセルロースを含有量50質量%の比率のもとに、キシレンを添加し粘度が100cpになるように調整した。その結果、ステンレス鋼板の表面には突起が形成された。高さ1 μ m以上の突起の密度は、No. 1、2、3、4がそれぞれ10、50、100、200個/ cm^2 であった。

なお、表面に突起が形成されたステンレス鋼板のAl量は、いずれも7%以上であった。

実施例 2 - 2 においては、ステンレス鋼板にAlを真空蒸着して厚さ0.5~4 μ mのAl膜を形成し、温度1000℃、2時間で熱処理した。その結果、ステンレス鋼板の表面粗さは、No. 5、6、7、8がそれぞれRaで1、2、3、4 μ mとなった。

なお、表面粗さがRaで2 μ m以上となったステンレス鋼板のAl量は、いずれも7%以上であった。

実施例 2 - 3 (No. 9) においては、なんらAl膜を形成する処理を行わなかった。ステンレス鋼板の表面粗さはRaで0.8 μ mであり、突起は形成されていない。

以上のように準備したステンレス鋼板をそのまま用いた平板と、ステンレス鋼板にコルゲート処理を施した波板とを準備し、この平板と波板とをスパイラル状に交互に巻き回してメタルハニカム体と

し、同じくステンレス鋼製外筒 4 に挿入してメタル担体とした。メタル担体の直径は100mm、長さは110mm、波板の波高さは1.25mm、波ピッチは2mmとした。

このメタル担体をウォッシュコート液中に浸漬し、次いで乾燥することによりセル内部に平均25 μ m厚さのウォッシュコート層を形成した。このウォッシュコート層中に貴金属からなる触媒をしみ込ませてメタル触媒担体を完成した。

ウォッシュコート層の密着性はエンジン熱サイクル試験を行って調査した。触媒担体の排ガス入側の温度を1000℃とし、エンジン運転10分、エンジン停止10分の熱サイクルを付与し、ウォッシュコート層の剥離の有無によって評価した。

排ガス性能については、以上のようにして製造したメタル触媒担体を自動車の排ガス系に設置し、11モードにてHC排出量を評価した。

結果を表2に示す。

〔表2〕

	No.	突起密度 /cm ²	表面粗さ Ra (μ m)	ウォッシュ コート層 密着性	HC排出量 (g/km)	
実施例2-1 Al粉末塗布	1	10	—	×	1.56	比較例
	2	50	—	×	1.53	比較例
	3	100	—	○	1.47	本発明例
	4	200	—	○	1.43	本発明例
実施例2-2 Al真空蒸着	5	—	1	×	1.56	比較例
	6	—	2	○	1.48	本発明例
	7	—	3	○	1.46	本発明例
	8	—	4	○	1.46	本発明例
実施例2-3	9	—	0.8	×	1.55	比較例

表 2 に示すとおり、本発明範囲の突起密度を有する鋼板を用いた触媒担体は、ウォッシュコート密着性が良好であり、HC排出量も良好であった。

同じく表 2 に示すとおり、表面粗度がRaで $2 \mu\text{m}$ 以上を有する鋼板を用いた触媒担体は、ウォッシュコート密着性が良好であり、HC排出量も良好であった。

実施例 3

ステンレス鋼板において、本発明の空隙を有する鋼板を製作し、比較例として同一成分・同一板厚で空隙を有しない鋼板を製作し、この 2 つの鋼板をエンジン模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の上昇速度を比較した。

(実施例 3 - 1)

含有成分が質量%で、C : 0.007%、Si : 0.3%、Mn : 0.3%、P : 0.03%、S : 0.001%、Al : 7.5%、Ti : 0.03%、Cr : 20%、Nb : 0.03%、La : 0.05%、Ce : 0.05%、N : 0.007%、厚さ $30 \mu\text{m}$ のステンレス鋼板における比較試験を行った。

本発明例No. 1 の鋼板は、Al含有量が 5 %、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが $27.6 \mu\text{m}$ のステンレス鋼板をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面 $1.2 \mu\text{m}$ の厚さで両面にめっきし、真空中で $1200^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の板厚は $30 \mu\text{m}$ 、鋼板中のAl含有量は 7.5%であり、鋼板の表面から $1.2 \mu\text{m}$ 近傍のところに、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の空隙が平均間隔 $6 \mu\text{m}$ で多数形成しているのを確認した。

比較例No. 2 の鋼板は、上記本発明例No. 1 と同様の方法、すなわち、Al含有量が 5 %、Al以外の含有量は上記と同じであるステンレス鋼板をベース材とし、その両面にAlメッキを行い、次いで、熱処理を行うことにより、厚み $50 \mu\text{m}$ 、Al含有量 7.5% の鋼板を製造し

た。次いで、この鋼板表面近傍に存在する空隙と共に表面を研削して、厚さを $30\mu\text{m}$ としたものである。

この2つの鋼板をエンジンを模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の上昇速度を比較したところ、表3に示す結果を得ることができた。この結果から明らかなように、本発明の鋼板の温度の上昇速度は、比較材の鋼板よりも大きくなっていることがわかる。特に、エンジンをスタートさせた直後の立ち上がりに相当する最初の約10秒間までの温度差が顕著に現れる。

〔表3〕

	No	経過時間 (秒)	5	10	15	20	25	30
本発明例	1	箔表面温度(K)	454	612	635	663	667	675
比較例	2	箔表面温度(K)	413	565	603	643	652	662

(実施例3-2)

含有成分が質量%で、C : 0.007%、Si : 0.3%、Mn : 0.3%、P : 0.03%、S : 0.001%、Al : 12.4%、Ti : 0.03%、Cr : 20%、Nb : 0.03%、La : 0.05%、Ce : 0.05%、N : 0.007%、厚さ $42\mu\text{m}$ のステンレス鋼板における比較試験を行った。

本発明例No. 3の板は、Al含有量が8.1%、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが $36.2\mu\text{m}$ のステンレス鋼板をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面 $2.9\mu\text{m}$ の厚さで両面にめっきし、真空中で $1200^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の板厚は $42\mu\text{m}$ 、鋼板中のAl含有量は12.4%であり、鋼板の表面から $2.9\mu\text{m}$ ($0.7t/10$) 近傍のところに、 $0.2 \sim 0.7\mu\text{m}$ の空隙が平均間隔 $8\mu\text{m}$ で多数形成しているのを確認した。

本発明例No. 4の鋼板は、Al含有量が0.45%、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが $32.4\mu\text{m}$ のステンレス鋼板をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面 $4.2\mu\text{m}$ の厚さで両面にめっきし、真空中で $1200^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の板厚は $42\mu\text{m}$ 、鋼板中のAl含有量は12.4%であり、鋼板の表面から $4.8\mu\text{m}$ ($0.8t/7$) 近傍のところに、 $0.3 \sim 0.7\mu\text{m}$ の空隙が平均間隔 $8\mu\text{m}$ で多数形成しているのを確認した。

なお、上記本発明例No. 3におけるベース材は、まず、上記本発明例No. 1と同様の方法、すなわち、Al含有量が5%、Al以外の含有量は上記と同じであるステンレス鋼板をベース材とし、その両面にAlメッキを行い、次いで、熱処理を行うことにより、厚み $50\mu\text{m}$ 、Al含有量8.1%の鋼板を製造し、次いで、この鋼板の表面近傍に存在する空隙と共に表面を研削して、厚さを $36.2\mu\text{m}$ としたものである。

比較例No. 5の鋼板は、Alを含有せず、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが $30\mu\text{m}$ のステンレス鋼板をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面 $7\mu\text{m}$ の厚さで両面にめっきし、真空中で $1200^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の板厚は $42\mu\text{m}$ 、鋼板中のAl含有量は12.4%であり、鋼板の表面から $7.2\mu\text{m}$ ($1.2t/7$) 近傍のところに、 $0.2 \sim 0.6\mu\text{m}$ の空隙が平均間隔 $8\mu\text{m}$ で多数形成しているのを確認した。

この3つの鋼板をエンジンを模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の上昇速度を比較したところ、表4に示す結果を得ることができた。表4からわかるように、 $t/7$ ($6\mu\text{m}$) より表面側に空隙があるNo. 3およびNo. 4の鋼板では、板厚みが $42\mu\text{m}$ と厚くなっているにもかかわらず、実施例3-1のNo. 2の $30\mu\text{m}$ 厚の

鋼板よりも昇温速度が大きくなっているのがわかる。これに対して比較例のNo. 5の鋼板では、空隙は存在しているものの鋼板の表面温度上昇への寄与は小さい。

〔表 4〕

	No.	空隙位置	経過時間(秒)	5	10	15	20	25	30
本発明例	3	0.7t/10 (2.9 μ m)	箔表面温度(K)	430	610	622	645	651	655
本発明例	4	0.8t/7 (4.8 μ m)	箔表面温度(K)	420	595	610	630	635	640
比較例	5	1.2t/7 (7.2 μ m)	箔表面温度(K)	392	540	575	611	620	630

(実施例 3 - 3)

含有成分が質量%で、C : 0.007%、Si : 0.3%、Mn : 0.3%、P : 0.03%、S : 0.001%、Al : 7.0%、Ti : 0.03%、Cr : 20%、Nb : 0.03%、La : 0.05%、Ce : 0.05%、N : 0.007%、厚さ62.2 μ mのステンレス鋼板における比較試験を行った。

本発明例No. 7 ~ 12、比較例No. 6、13の鋼板は、Al含有量が7.0%、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが50 μ mのステンレス鋼板をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面6.1 μ mの厚さで両面にめっきし、真空中で1000~1200℃×1~10時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の板厚は62.2 μ m、鋼板中のAl含有量は7.0%である。

鋼板の表面から約6 μ m近傍のところに、多数の空隙が形成されていた。空隙の大きさは表5に示すとおりであり、各々の熱処理条件によって相違し、比較例No. 6の大きさ0.05 μ m、本発明例No. 7

の $0.19\mu\text{m}$ から本発明例No.12の $4.7\mu\text{m}$ 、さらに比較例No.13の $5.8\mu\text{m}$ まで作り分けることができた。空隙の平均間隔は各々の試料でほぼ10Lから14Lの範囲であった。ただし、Lは空隙の大きさである。

この8つの鋼板をエンジンを模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の上昇速度を比較したところ、表5に示す結果を得ることができた。空隙が本発明範囲より小さいNo.6の鋼板では鋼板表面の温度上昇は小さい。本発明範囲のNo.7～No.12の鋼板では比較的大きな昇温速度が有られていることがわかる。比較例のNo.13の鋼板では昇温速度は大きくなっているが引張試験のときに表面の空隙近傍からクラックが入り、強度が低下していた。

〔表5〕

	No.	空隙 大きさ	経過時間(秒)	5	10	15	20	25	30
比較例	6	0.05	箔表面温度(K)	370	510	551	592	603	611
本発明例	7	0.19	箔表面温度(K)	415	570	605	645	655	665
本発明例	8	0.3	箔表面温度(K)	420	573	609	650	660	667
本発明例	9	1.2	箔表面温度(K)	430	580	615	655	662	669
本発明例	10	2.3	箔表面温度(K)	437	584	620	661	662	670
本発明例	11	3.5	箔表面温度(K)	440	590	627	663	665	671
本発明例	12	4.7	箔表面温度(K)	450	597	635	665	669	673
比較例	13	5.8	箔表面温度(K)	452	615	643	667	671	675

実施例 4

下記に示す各実施例毎に、ステンレス鋼板製平板と、ステンレス鋼板にコルゲート処理を施した波板とを準備し、この平板と波板とをスパイラル状に交互に巻き回してメタルハニカム体とし、同じく

ステンレス鋼製外筒に挿入してメタル担体とした。メタル担体の直径は100mm、長さは110mm、波板の波高さは1.25mm、波ピッチは2mmとした。ハニカム体形成後にろう材を塗布し、ハニカム体を高温熱処理することによって、メタルハニカム体の平板と波板との接触部のろう付けを行った。

このメタル担体をウォッシュコート液中に浸漬し、次いで乾燥することによりセル内部にウォッシュコート層を形成した。このウォッシュコート層中に貴金属からなる触媒をしみ込ませてメタル触媒担体を完成した。

メタル触媒担体の冷熱耐久性試験を行った。試作した触媒担体を排気量3000ccのガソリンエンジンのエキゾーストマニホールド直下に装着し、エンジン試験は5000rpmフルスロットル5分、エンジン停止・冷却10分の冷熱工程を1200回繰り返すエンジンベンチテストを行って、50～100回毎に触媒担体を点検し、ハニカム体のずれや異常酸化の有無を評価することによって行った。

(実施例4-1)

鋼板の板厚は20 μ m、ハニカム体における鋼板の成分、熱膨張率 α 、耐力 σ 、 $\langle 1 \rangle$ 式の右辺の値は表1に示すとおりである。

まずAl含有量が5%以下の各種Fe-Cr-Al成分系合金を溶製、その後、熱延・冷延によってベース素材となる厚み0.4mm冷延鋼板を製造した。660℃の温度に熔融させた90質量%Al-10質量%Siめっき浴中へ上記鋼板を通板させて、表面にAl-Si合金を付着させた。ここでワイピング流量を変えてめっき厚みを調整し、ベース素材中のAl含有量と熱拡散後の目標Al量の差に基づくめっき厚みにした。Alの鋼中への拡散は真空中における熱処理で実施し、その後に冷間圧延を行って厚み20 μ mの鋼板を得た。得られた鋼板の一部から高温引張試験片(13号B)と熱膨張係数測定試験片を切り出し、900

℃における0.2%耐力、および20℃から1000℃へ昇温させる際の熱膨張係数を求めた。ここで、引張試験における歪み速度は0.3%/min一定であり、また、熱膨張係数測定の昇温速度は10℃/min一定であった。

なお、本発明例No. 1～6、および、比較例No. 7、9の鋼板については上記の溶融めっきを用いた方法で製造し、比較例No. 8の鋼板についてはFe-Cr-Al成分系合金を溶製、熱延・冷延によって鋼板を製造した。

上記の鋼板にコルゲート加工を施した波板と平板を組み合わせて部分的にろう付け接合を施してハニカム体を作製した。このときのろう付け部の1cm当りの接合強度はいずれも100N以上であり、ろう付けが良好であることを確認できた。

冷熱耐久試験結果を表6に示す。

表 6

	No	鋼板成分 (質量%)						熱膨張係数 ($\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$)	耐力 (N/mm^2)	<1>式右辺 (N/mm^2)	冷熱耐久試験 結果
		Cr	Al	Ti	Nb	La	Ce				
本発明例	1	20	6.0	0.06	—	0.04	0.04	16.5	38.8	24.1	OK
	2	19	7.0	0.06	—	0.04	0.04	17.2	42.1	28.4	OK
	3	19	8.4	0.06	—	0.04	0.04	18.3	50.2	34.3	OK
	4	18	10.3	0.06	—	0.04	0.04	20.0	56.1	41.2	OK
	5	18	7.0	—	0.05	0.04	0.04	17.3	65.3	29.0	OK
	6	15	7.1	—	0.05	0.04	0.04	17.3	59.8	29.0	OK
比較例	7	12	6.5	0.06	—	0.04	0.04	16.9	24.8	26.6	1100回でずれ
	8	10	2.0	0.06	—	0.04	0.04	14.3	15.3	7.7	50回で異常酸化
	9	17	12.6	0.06	—	0.04	0.04	24.3	62.4	47.2	1000回でずれ

本発明例No. 1 ~ 6 については、熱膨張率 α 、耐力 σ がいずれも本発明範囲内にあり、冷熱耐久試験結果は良好であった。

比較例No. 7 は、耐力が $< 1 >$ 式を満足せず、冷熱耐久試験1100回でハニカム体にずれが生じた。耐力が $< 1 >$ 式を満足しなかったのは、鋼板の成分系のうちCr含有量が12%と低かったためである。

比較例No. 8 は、熱膨張係数が本発明範囲の下限未満であり、冷熱耐久試験50回で異常酸化が起こった。熱膨張係数が低かった原因、及び異常酸化が起こった原因は、いずれも鋼板中のAl含有量が2%と低かったためである。

比較例No. 9 は、熱膨張係数が本発明範囲の上限を超えており、熱応力が大きすぎるために1000回でハニカム体のずれが生じた。熱膨張率が高かった原因はAl含有量が12.6%と高かったためである。

(実施例 4 - 2)

鋼板の板厚は30 μ m、ハニカム体における鋼板の成分、熱膨張率 α 、耐力 σ 、 $< 1 >$ 式の右辺の値は表 7 に示すとおりである。

実施例 4 - 1 と同様の製造方法で厚み30 μ mの鋼板を製造し、この鋼板を用いてハニカム体を製造した。このときのハニカム体のろう付け部の1 cm当りの接合強度はいずれも150N以上であり、ろう付けが良好であることを確認できた。

冷熱耐久試験結果を表 7 に示す。

表 7

	No.	鋼板成分 (質量%)						熱膨張係数 ($\mu\text{m}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$)	耐力 (N/mm^2)	<1>式右辺 (N/mm^2)	冷熱耐久試験 結果
		Cr	Al	Ti	Nb	La	Ce				
本発明例	10	20	6.1	0.06	—	0.04	0.04	16.6	38.3	16.5	OK
	11	19	7.1	0.06	—	0.04	0.04	17.3	42.5	19.3	OK
	12	19	8.5	0.06	—	0.04	0.04	18.4	51.3	23.2	OK
	13	18	10.0	0.06	—	0.04	0.04	19.8	57.2	27.0	OK
比較例	14	12	2.3	0.06	—	0.04	0.04	14.5	23.5	6.3	300回で異常酸化
	15	17	13.0	0.06	—	0.04	0.04	25.0	65.4	30.8	400回でずれ

本発明例No. 10～13については、熱膨張率 α 、耐力 σ がいずれも本発明範囲内にあり、冷熱耐久試験結果は良好であった。

比較例No. 14は、熱膨張係数が本発明範囲の下限未満であり、冷熱耐久試験300回で異常酸化が起こった。熱膨張係数が低かった原因、及び異常酸化が起こった原因は、いずれも鋼板中のAl含有量が2.3%と低かったためである。

比較例No. 15は、熱膨張係数が本発明範囲の上限を超えており、熱応力が大きすぎるために4000回でハニカム体のずれが生じた。熱膨張率が高かった原因はAl含有量が13.0%と高かったためである。

産業上の利用可能性

本発明は、6.5%を超えるAlを含有したFe-Cr-Al系ステンレス鋼板および複層板、及び該ステンレス鋼板や複層板を用いたハニカム体において、Cu及び／又はMgを含有することにより、ろう材の濡れ性を良好にすることができる。さらに、Cuや不純物元素の含有量を適切に制御することにより、熱延板靱性の良好なものを提供することができる。さらに、Al含有量の低いステンレス鋼板を圧延し、表面にAl層を付着させ、拡散焼鈍でAlをステンレス鋼板中に拡散させることにより、良好な熱間圧延を行うことのできる高Al含有ステンレス鋼板の製造方法を提供することができる。

また、ハニカム体を構成する鋼板の表面に高さ1 μm 以上の突起を形成することにより、ウォッシュコート層の密着性を改善することができ、さらに乱流効果によって触媒反応を促進させることができる。

また、ハニカム体を構成する鋼板の表面粗さをRaで2 μm 以上とすることにより、ウォッシュコート層の密着性を改善することができ、さらに乱流効果によって触媒反応を促進させることができる。

また、本発明のAlを含有するステンレス鋼板は、鋼板の内部に孤立した空隙を有することにより、熱伝導率が低下する。このため本発明の鋼板を用いたハニカム体によって触媒担体を構成した場合、エンジン始動初期において、排ガスの熱が鋼板の板厚中心付近の温度を上げる前に触媒の温度を上げることができ、触媒自体の昇温速度が大きくなり、浄化性能に優れた触媒担体を得ることができる。

また、本発明は、鋼板が具備すべき耐力の条件を、鋼板の板厚と熱膨張係数との関係において特定し、さらに熱膨張率の好適範囲を特定することにより、温度が1000℃を超えるような過酷な条件下で利用できる優れた高温耐久性を有する鋼板、およびハニカム体を製造することが可能になる。

請 求 の 範 囲

1. 質量%で、Cr : 10% ~ 30%、Al : 6.5% 超 ~ 15% を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
2. 前記鋼板が質量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5% 以下を含有することを特徴とする請求の範囲 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
3. 前記鋼板が、質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3% の一方又は双方を含み、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05% を含むことを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
4. 前記鋼板が、質量%で、さらに、Cu : 0.01% ~ 1.0% を含有することを特徴とする請求の範囲 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
5. 前記鋼板が、質量%で、さらに、Mg : 0.001% ~ 0.1% を含有することを特徴とする請求の範囲 1 ~ 4 項の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
6. 前記鋼板は、質量%で、Zn、Sn、Sb、Bi、Pbの合計が、0.05% 以下に制限されていることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 5 項の何れか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
7. 前記鋼板の板厚が、10 μ m ~ 40 μ m であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。
8. 板厚が 5 μ m 以上 2 mm 以下のステンレス鋼板の表面に、Al又はAl合金が付着されてなり、平均組成が、請求の範囲 1 ~ 6 項の何

れか 1 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板の組成であることを特徴とする高 Al 含有複層板。

9. 前記 Al 又は Al 合金が Si、Ca、Sr、Y、Zr、La、Ba、Mg、Ce、Hf 又は Ta の 1 種以上を含有することを特徴とする請求の範囲 7 項に記載の高 Al 含有複層板。

10. 板厚が 10～40 μm であることを特徴とする請求の範囲 8 又は 9 項に記載の高 Al 含有複層板。

11. 前記鋼板の表面に、高さが 1 μm 以上の突起を 100 個/ cm^2 以上有し、且つ板厚が 100 μm 以下であり、排ガス浄化触媒担持ハニカム体に使用されることを特徴とする請求の範囲 1 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板。

12. 前記突起が金属からなり、かつ、突起中の Al 濃度が鋼板中の Al 濃度より高いことを特徴とする請求の範囲 11 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板。

13. 前記鋼板が質量%で、さらに、Si : 0.1%～1.0%、Mn : 0.5% 以下を含有することを特徴とする請求の範囲 11 項又は 12 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板。

14. 質量%で、さらに、Ti : 0.02%～0.1%、および、Nb : 0.02%～0.3% の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01%～0.1%、Ce : 0.01%～0.1%、P : 0.01%～0.05% を含むことを特徴とする請求の範囲 13 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板。

15. 前記鋼板が、その内部に孤立した空隙を有し、排ガス浄化触媒担持ハニカム体に使用されることを特徴とする請求の範囲 1 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板。

16. 前記鋼板の板厚を t としたとき、前記空隙が鋼板の板厚方向に対して、鋼板表面から $t/7$ 以内に位置することを特徴とする請求の範囲 15 項に記載の高 Al 含有 Fe—Cr—Al 系ステンレス鋼板。

17. 前記空隙の大きさが、 $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲15又は16項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

18. 前記鋼板の厚さが、 $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲15～17項の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

19. 前記鋼板が質量%で、さらに、Si : 0.1%～1.0%、Mn : 0.5%以下を含有することを特徴とする請求の範囲15～18項の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

20. 前記鋼板が質量%で、さらに、Ti : 0.02%～0.1%、および、Nb : 0.02%～0.3%の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01%～0.1%、Ce : 0.01%～0.1%、P : 0.01%～0.05%を含むことを特徴とする請求の範囲19項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

21. 前記鋼板の厚さ t が $10 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 、 20°C から 1000°C までの熱膨張係数 α が $15 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C} \sim 23 \mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ であり、 900°C で測定した0.2%耐力 σ (N/mm^2) と、鋼板厚み t (μm) と、熱膨張係数 α ($\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$) との関係が下記<1>式を満たし、排ガス浄化触媒担持ハニカム体に用いられることを特徴とする請求の範囲1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

$$\sigma \geq (-9.0875 \times \alpha^2 + 4.2913 \times 10^2 \times \alpha - 3.824215 \times 10^3) / t < 1 >$$

22. 前記鋼板が重量%で、さらに、Si : 0.1%～1.0%、Mn : 0.5%以下を含有することを特徴とする請求の範囲21項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

23. 前記鋼板が質量%で、さらに、Ti : 0.02%～0.1%、および、Nb : 0.02%～0.3%の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01%～0

.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05%を含むことを特徴とする請求の範囲21又は22項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板。

24. 板厚が5 μ m以上2mm以下のステンレス鋼板の表面に、Al又はAl合金を付着させ、平均組成を、Cr : 10% ~ 30%、Al : 6.5%超 ~ 15%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物にすることを特徴とする高Al含有複層板の製造方法。

25. 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5%以下を含有することを特徴とする請求の範囲24項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

26. 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3%の一方又は双方を含み、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05%を含むことを特徴とする請求の範囲24又は25項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

27. 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Cu : 0.01% ~ 1.0%を含有することを特徴とする請求の範囲24 ~ 26項の何れか1項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

28. 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、さらに、Mg : 0.001% ~ 0.1%を含有することを特徴とする請求の範囲24 ~ 27の何れか1項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

29. 前記高Al複層板の平均組成において、質量%で、Zn、Sn、Sb、Bi、Pbの合計が、0.05%以下に制限されていることを特徴とする請求の範囲24 ~ 28項の何れか1項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

30. 前記付着させたAl又はAl合金が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf又はTaの1種以上を含有することを特徴とする請求

の範囲24～29項の何れか1項に記載の高Al含有複層板の製造方法。

31. 請求の範囲24～30の何れか1項に記載の方法で得られた高Al含有複層板を、さらに箔圧延することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

32. 請求の範囲24～30の何れか1項に記載の方法で得られた高Al含有複層板を、拡散熱処理することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

33. 請求の範囲24～30の何れか1項に記載の方法で得られた高Al含有複層板を、拡散熱処理した後、箔圧延することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

34. 請求の範囲24～30の何れか1項に記載の方法で得られた前記複層板を、箔圧延した後、拡散熱処理することを特徴とする高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

35. 鋼板の板厚を40 μ m以下とすることを特徴とする請求の範囲31～34項の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板の製造方法。

36. 請求の範囲1～7の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板、または請求の範囲8～10項の何れか1項に記載の高Al含有複層板を用いて製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体。

37. 請求の範囲11～23項の何れか1項に記載の高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体。

38. 請求の範囲24～30項の何れか1項に記載の方法により得られた高Al含有複層板又は、請求の範囲31～35項の何れか1項に記載の方法により得られた高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板を用いて製造されたことを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体。

39. 質量%で、Cr : 10% ~ 30%、Al : 6.5% 以下を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるFe-Cr-Al系ステンレス鋼板によりハニカム体を構成し、該ハニカム体を構成する鋼板の表面に、Al粉末を塗布し、次いでこの鋼板を拡散熱処理することを特徴とする排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

40. 前記鋼板が重量%で、さらに、Si : 0.1% ~ 1.0%、Mn : 0.5% 以下を含有することを特徴とする請求の範囲39項に記載の排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

41. 前記鋼板が質量%で、さらに、Ti : 0.02% ~ 0.1%、および、Nb : 0.02% ~ 0.3% の一方又は双方を含み、かつ、La : 0.01% ~ 0.1%、Ce : 0.01% ~ 0.1%、P : 0.01% ~ 0.05% を含むことを特徴とする請求の範囲39又は40項に記載の排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

42. 前記塗布されたAl粉末が、Si、Ca、Sr、Y、Zr、Ba、La、Mg、Ce、Hf又はTaの1種以上を含有することを特徴とする請求の範囲39~41項の何れか1項に記載の排ガス浄化触媒担持ハニカム体の製造方法。

Fig.1

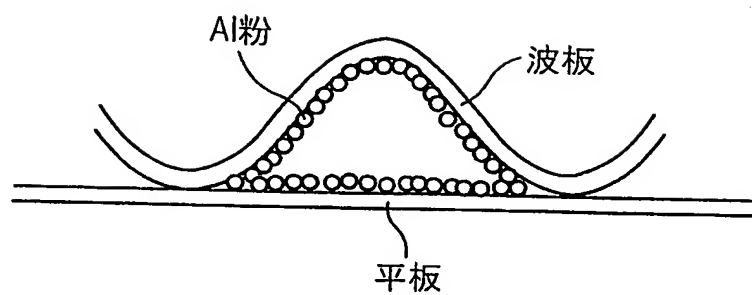


Fig.2

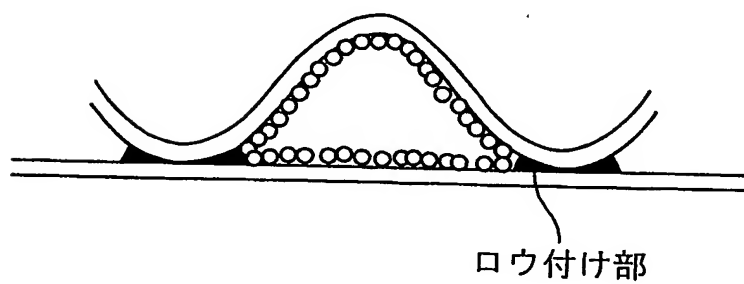


Fig.3

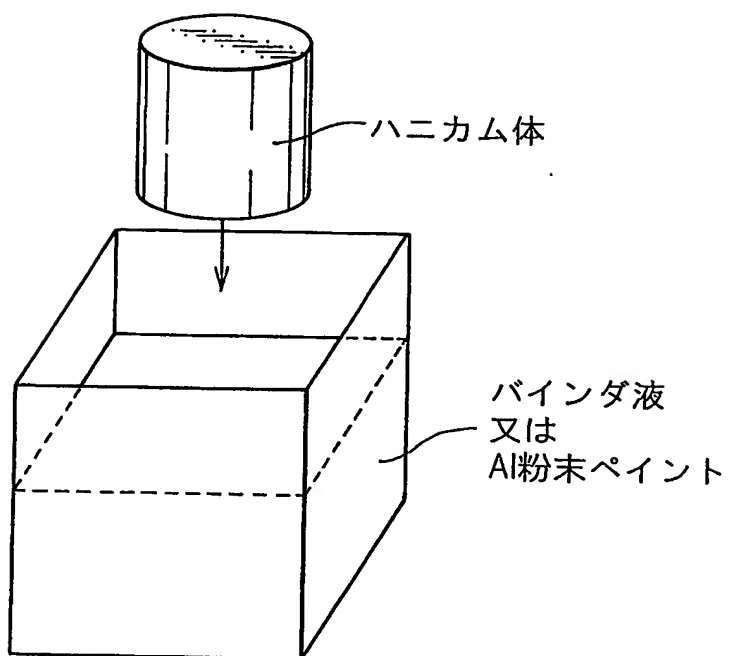


Fig.4

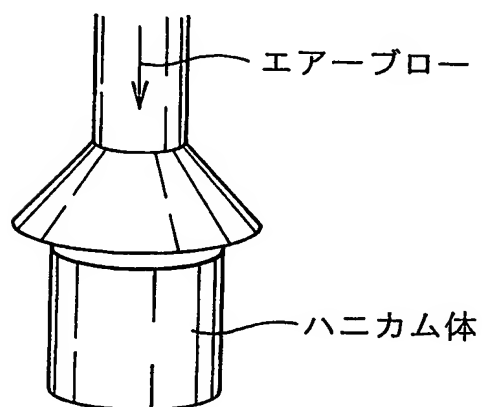


Fig. 5

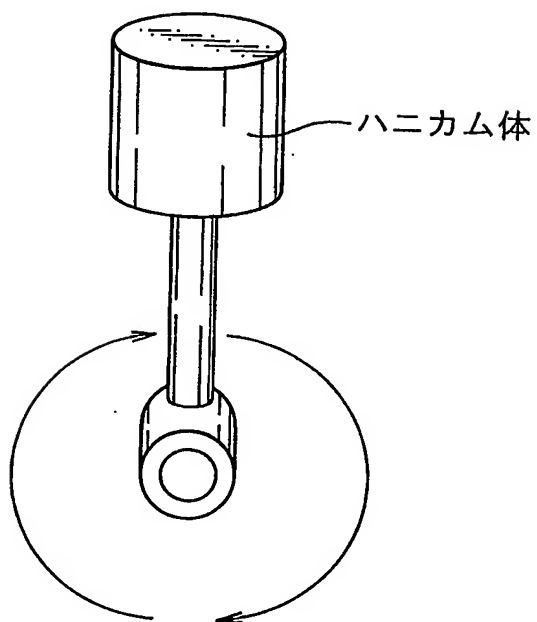


Fig. 6

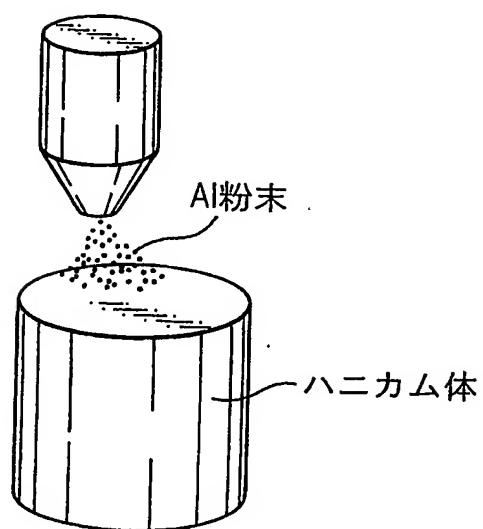


Fig. 7

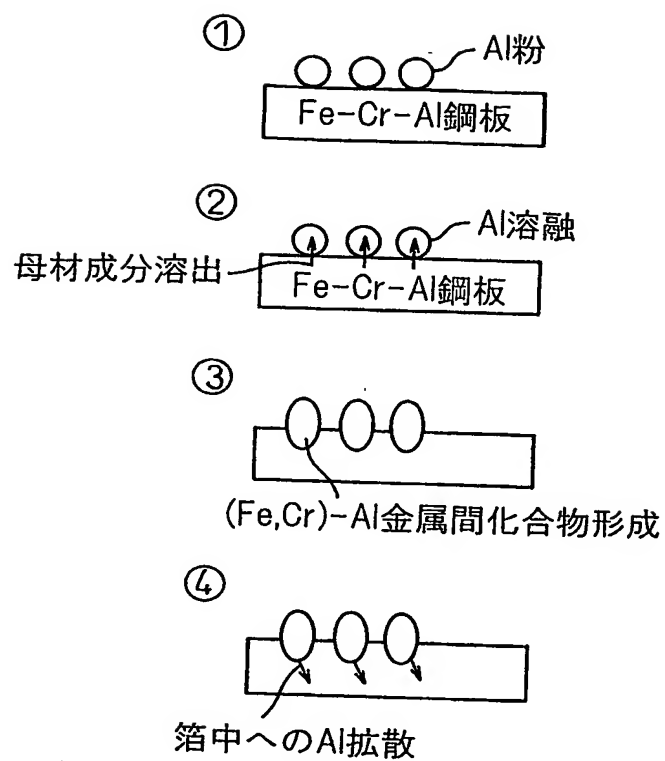


Fig. 8(a)

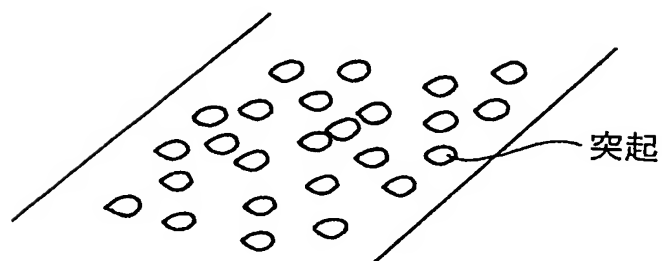
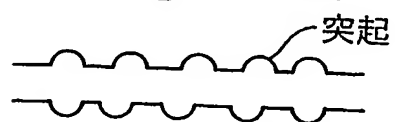


Fig. 8(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, C22C38/20, C22C38/26, B01D53/94, B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C1/00-49/14, B01D53/94, B01J35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-350148 A (Kawasaki Steel Corp.), 04 December, 1992 (04.12.92), Claims; Par. Nos. [0001], [0009], [0012], [0016]; examples (Family: none)	1-10, 15-42 11-14
X Y	JP 2-86848 A (Aichi Steel Works Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), Claims; page 3, upper left column, lines 6 to 12; page 3, lower right column, lines 17 to 19 (Family: none)	1, 7, 8, 10, 21, 24, 32, 35-39 11-14
Y	US 5173471 A (Usui Kokusai Sangyo Kabushiki Kaisha), 22 December, 1992 (22.12.92), Claims & JP 4-31617 A	11-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 January, 2004 (19.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14832

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept. In this connection, the group of inventions claimed in claims 1-42 are recognized as being linked only in the matter of "Fe-Cr-Al stainless steel plate of high Al content comprising, in terms of mass%, 10 to 30% of Cr and more than 6.5 to 15% of Al, the balance composed of Fe and unavoidable impurities."

However, this matter is described in prior art references, for example, (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14832

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

JP 4-350148 A (Kawasaki Steel Corp.), 04 December, 1992 (04.12.92), and JP 2-86848 A (Aichi Steel Works Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), and hence cannot be special technical features.

Consequently, there exist no special technical features for linking the group of inventions claimed in claims 1-42 so as to form a single general inventive concept.

Therefore, it is apparent that the group of inventions claimed in claims 1-42 do not satisfy the requirement of unity of invention.

In light of specified aspects of inventions recited in the independent claims, it appears that the claims of this international application comprehend the inventions to be divided into the following six inventions:

- claims 1-10, 36
- claims 11-14, 37
- claims 15-20, 37
- claims 21-23, 37
- claims 24-35, 38, and
- claims 39-42.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 2 2 C 3 8 / 0 0, C 2 2 C 3 8 / 2 0, C 2 2 C 3 8 / 2 6,
B 0 1 D 5 3 / 9 4, B 0 1 J 3 5 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 2 2 C 1 / 0 0 - 4 9 / 1 4, B 0 1 D 5 3 / 9 4, B 0 1 J 3 5 / 0 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4 - 3 5 0 1 4 8 A (川崎製鉄株式会社) 1992. 12. 04, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0009】, 【0012】, 【0016】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-10, 15-42
Y		11-14
X	J P 2 - 8 6 8 4 8 A (愛知製鋼株式会社) 1990. 03. 27, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄6-12行, 第3頁右下欄17-19行 (ファミリーなし)	1, 7, 8, 10, 21, 24, 32, 35-39
Y		11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 01. 04

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

印

4 K

9 8 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5173471 A (Usui Kokusai Sangyo Kabushiki Kais ha) 1992. 12. 22, 特許請求の範囲 & JP 4-31617 A	11-14

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-42に記載されている一群の発明は、

「質量%で、Cr：10%～30%、Al：6.5%超～15%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる高Al含有Fe-Cr-Al系ステンレス鋼板」

という事項でのみ連関していると認める。

しかしながらこの事項は、例えば、

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

J P 4-350148 A (川崎製鉄株式会社), 1992. 12. 04

J P 2-86848 A (愛知製鋼株式会社), 1990. 03. 27

等の先行技術文献に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1～42に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

そのため、請求の範囲1～42に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

そして、独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、

- ・請求の範囲1～10, 36
- ・請求の範囲11～14, 37
- ・請求の範囲15～20, 37
- ・請求の範囲21～23, 37
- ・請求の範囲24～35, 38
- ・請求の範囲39～42

とに区分される、6個の発明が記載されていると認める。